Energieübertragung in Naphthalin-Antrazen Mischkristallen

Untersuchung der Dynamik der sensibilisierten Fluoreszenz im Nanosekundenbereich

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt
von

Günter Müller
aus
Düsseldorf

Düsseldorf (1985)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0077

Energieübertragung in Naphthalin-Antrazen Mischkristallen

Untersuchung der Dynamik der sensibilisierten Fluoreszenz im Nanosekundenbereich

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt

von

Günter Müller

aus

Düsseldorf

Düsseldorf (1985)

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Schmid
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 1. 1986

I	Einleitung	3
II	Kristalle	5
II.1	Herstellung	5
II.2	Das Mischkristallsystem Naphthalin-Anthrazen	6
II.3	Bisherige Untersuchungen	8
III	Experimenteller Aufbau	13
III.1	Die Meßapparatur	13
III.1.1	Grundaufbau	13
III.1.2	Stationäre Spektren	14
III.1.3	Zeitaufgelöste Messungen	14
III.1.4	Nachweiseinrichtung	16
III.2	Auswertung der Messungen	18
IV	Experimentelle Ergebnisse	20
IV.1	Stationäre Spektren	20
IV.2	Zeitaufgelöste Messungen	23
IV.2.1	Messungen an reinen Naphthalin-Kristallen	26
IV.2.2	Messungen an dotierten Naphthalin-Kristallen	28
IV.2.2.1	Messungen am dotierten Wirt	28
IV.2.2.2	Messungen am Gast	29
V	Theorie	34
V.1	Einleitung	34
V.2	Das GME-Modell	40
VI	Auswertung	63
VI.1	Stationäre Messungen	63
VI.1.1	Konzentrationsbestimmung	63
VI.1.2	Energieübertragungsrate	65
VI.2	Zeitaufgelöste Messungen	69
VI.2.1	Vorbemerkungen	69
VI.2.2	Energieübertragungsrate	71
VI.2.3	Intensitätsabhängige Messungen	73
VI.3	Vergleich der Messungen mit der GME-Theorie	78
VII	Zusammenfassung	82

VIII Anhang 84
VIII.1 Tabelle der verwendeten Geräte 84
VIII.2 Literaturverzeichnis 86

I Einleitung

In der Natur tritt Energie in vielfältiger Form auf. Die Übertragung und Umwandlung von Energie wird verschiedentlich untersucht. Vor allem in der belebten Natur ist die Art der Energieübertragung noch weitgehend ungeklärt. Da biologische Systeme im allgemeinen zu kompliziert sind, sucht man nach geeigneten Modellsubstanzen. Eine solche Modellsubstanz für die Energieübertragung stellt das Mischkristallsystem Naphthalin dotiert mit Anthrazen dar. Im Laufe der Jahre wurde es von vielen unter verschiedenen Fragestellungen untersucht.

Ziel dieser Arbeit war es, durch neue Messungen die Frage nach einer zeitabhängigen Energieübertragungsrate für das Mischkristallsystem Naphthalin-Anthrazen zu klären.

Was gab den Anstoß für diese Arbeit?

a) In der Literatur finden sich widersprüchliche Meßergebnisse zu ähnlichen oder gleichen Substanzen, so die Arbeiten von Powell (1975), Auweter (1978) und Braun (1981) /2,6,34/.

b) In den vergangenen Jahren wurden von verschiedenen Theoretikern Modelle zur Interpretation von Energieübertragungsexperimenten entwickelt /1,4,26,35/. Besonders vielversprechend zur Deutung der Experimente scheint das Konzept der Mastergleichungen zu sein. Der Theoretiker V. M. Kenkre und seine Mitarbeiter lieferten neue Denkanstöße durch Weiterentwicklung der Mastergleichungen zur generalisierten Mastergleichung und ihre Anwendung auf diesen Problemkreis /19/.

c) In dem hiesigen Institut sollte eine neue unabhängige Nano-Sekunden-Apparatur aufgebaut werden.

Was wurde gemessen?

Es standen Molekülkristalle der sogenannte Polyacene zur Verfügung. Diese bestehen aus fast isolierten Molekülen, deren Atome kovalent gebunden sind. Die Bindung der Moleküle untereinander findet über Van der Waals-Wechselwirkung statt. Diese ist schwächer als die intramolekularen Bindungskräfte. Trotzdem findet in diesen Kristallen eine Wanderung der Anregungsenergie von Molekül zu Molekül ohne einen Ladungstransport statt. Die Frage nach dem Mechanismus dieser Wanderung führt zu der Beschreibung des angeregten Zustandes eines Moleküls als Quasiteilchen (genauer Exziton), welches sich fast frei im Kristall ausbreiten kann.

Wie kann man den Energietransport quantitativ nachweisen?

Dieses gelingt durch Einbau von ähnlichen Fremdmolekülen in den Kristall, die als Fallen für die Anregungsenergie wirken. Das Einfangen der Energie in der Falle läßt sich nachweisen, wenn die Falle die Energie durch Emission von Licht wieder abgibt (sensibilisierte Fluoreszenz). Das abgestrahlte Licht der Falle ist langwelliger als das eingestrahlte Licht. Aus Intensität und zeitlichem Verlauf der Emission lassen sich Rückschlüsse auf den Transportprozeß ziehen. Dabei ist zu beachten, daß es sich dabei strenggenommen um zwei Prozesse handelt: Wanderung und Einfang. Lange Zeit bestand die Hoffnung, durch die Änderung der Fallendichte Erkenntnisse über den Transportmechanismus zu gewinnen.

II Kristalle

II.1 Herstellung

Alle Kristalle wurden im Kristallabor des physikalischen Instituts der Universität Stuttgart hergestellt und stammen aus der selben Charge wie die in der Arbeit von Auweter /2/ verwendeten Proben. Das Ausgangsmaterial war Naphthalin der Firma Merck, Darmstadt. Dieses wurde in ca. 200 Durchläufen zonengereinigt und mit Kalium behandelt, um Restverunreinigungen an β-Methylnaphthalin zu entfernen. Das so gereinigte Naphthalin wurde bei 4.2 K abschnittsweise spektroskopiert und nur solches Material zur Zucht verwendet, das keine Verunreinigungen vor allem an β-Methylnaphthalin aufwies. Damit steht Ausgangsmaterial zur Verfügung, dessen Restverunreinigung kleiner ist als 10^{-8} mol/mol.

Das Anthrazen, das zur Dotierung diente, stammt ebenfalls von der Firma Merck. Es wurde chromatographiert und zonengereinigt. Daraus wurden Mischkristallserien hergestellt, deren Einwaage-Konzentrationen der Tabelle II.1 zu entnehmen sind.

Kristall-Nr.		Konzentration in mol_A/mol_N
E440	E645 M	0 = Referenz
E446		$3 \cdot 10^{-5}$
E445	E651 M	$1 \cdot 10^{-4}$
	E648 M	$3 \cdot 10^{-4}$
E443		$1 \cdot 10^{-3}$
E442		$3 \cdot 10^{-3}$
E441		$1 \cdot 10^{-2}$

Tab. II.1: Einwaage-Konzentrationen

Die Kristalle wurden im Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Das Anthrazen baut sich in einer etwa um den Faktor 100 geringeren Konzentration in den Kristall ein, als

in die Mischung eingewogen wurde. Die Bestimmung der effektiven Konzentration ist im Kapitel (II.2) beschrieben.

Die maximale Einwaage liegt bei 10^{-2} mol_A/mol_N, weil bei noch höherer Konzentration das Anthrazen nicht mehr homogen eingebaut wird; es bilden sich Anthrazen-Mikrokristalle. Die minimale Einwaage liegt bei $3 \cdot 10^{-5}$ mol_A/mol_N, weil bei dieser Konzentration - die effektive Konzentration ist ja dann ca. 10^{-7} mol_A/mol_N - die Grenze der Nachweisbarkeit bei zeitaufgelösten Messungen erreicht wird. Ein undotierter Kristall wurde aus dem gleichen Material gezogen und dient als Referenz.

Die Kristall spalten gut in der a,b-Ebene. Die zur Messung herangezogenen Kristalle waren ca. 4 x 6 x 1 mm^3 groß. Sie wurden in einen Halter aus Kupfer spannungsfrei eingebaut.

II.2 Das Mischkristallsystem Naphthalin-Anthrazen

Die Kristalldaten von Naphthalin und Anthrazen sind seit langem bekannt. /8,13/ Der Vollständigkeit halber seien sie an dieser Stelle kurz zusammengestellt.

Das freie Naphthalin ist ein aus 2 Benzolringen bestehendes ebenes Molekül der chemischen Summenformel $C_{10}H_8$. Es gehört zur Punktgruppe D_{2h}. Im Kristallverband wird die Symmetrie erniedrigt. Der Gitterplatz hat die Symmetrie C_1. Naphthalin kristallisiert monoklin. Die Abmessungen und Winkel in der Einheitszelle sind:

a = 0.8235 nm b = 0.6003 nm c = 0.8658 nm β = 122.7°

Die Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle zeigt Abb. II.1 (aus /9/).

Die Einheitszelle besitzt die Symmetrie C_{2h}. In der Einheitszelle sind zwei nicht translationsäquivalente Mole-

küle, die durch eine Gleitspiegelung an der ac-Ebene ineinander überführt werden können. Dies führt im Termschema zu einer Aufspaltung des ersten Singulett-Bandes, die Davydov-Aufspaltung genannt wird. Sie beträgt beim Naphthalin 150 cm^{-1}.

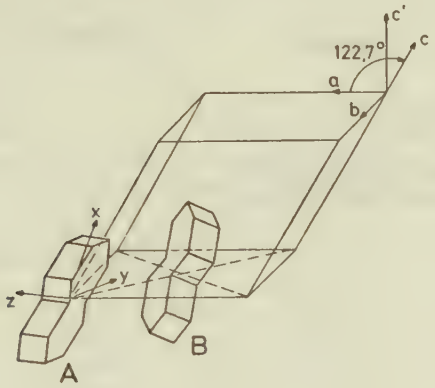


Abb. II.1: Modell der Einheitszelle von Naphthalin-Kristallen aus /9/ (nach /37/)

Anthrazen ist ein aus 3 Benzolringen aufgebautes ebenes Molekül der Punktsymmetrie D_{2h} und hat die chemische Bruttoformel $C_{14}H_{10}$. Die Maße des C-Atom Kerngerüstes sind: Länge 0.727 nm, Breite 0.280 nm. Anthrazen baut sich substitutionell in den Naphthalin-Kristall ein /9/. Bei geringer Konzentration kann man davon ausgehen, daß die Anthrazen-Moleküle statistisch im Kristall verteilt sind. ESR-Messungen /9/ zeigen, daß die lange Achse des Anthrazen-Moleküls (x-Achse) um 5.4°, die kurze Achse (y-Achse) um 5.1° und die Achse senkrecht zur Molekülebene (z-Achse) um 2.8° gegenüber der Orientierung der Naphthalin-Moleküle verdreht ist.

Das Termschema des Mischkristallsystems ist bekannt /14/. Abbildung II.2 zeigt dieses Schema. Anthrazen stellt mit 5620 cm^{-1} eine tiefe Falle dar. Dadurch lassen sich Wirt

und Gast mit relativ einfachen Mittel spektral gut trennen. Eine thermische Rückentleerung ist selbst bei Raumtemperatur ($k_B T \triangleq 200\ cm^{-1}$) nicht möglich.

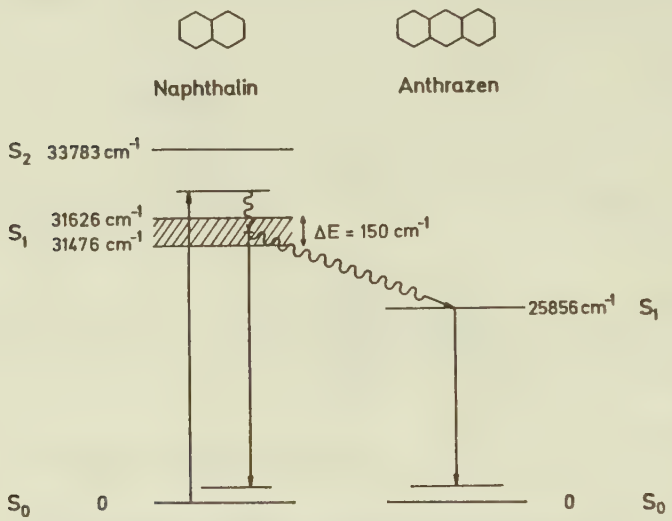


Abb. II.2: Vereinfachtes Termschema der elektronischen Zustände des Mischkristallsystems Naphthalin dotiert mit Anthrazen aus /2/

II.3 Bisherige Untersuchungen

Neben dem hier betrachteten Mischkristallsystem Naphthalin-Anthrazen gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen auch an anderen Molekülkristallen /12,32,34/.

Am System Naphthalin-Anthrazen hat Hammer ausführliche stationäre optische Untersuchungen zur sensibilisierten Fluoreszenz durchgeführt /14/. Dabei wurde das Quantenstromverhältnis Q_A/Q_N als Funktion der Temperatur und der Konzentration bestimmt.

Bei diesen Messungen ergab sich experimentell folgender Zusammenhang zwischen dem Quantenstromverhältnis und der Konzentration ε_A der Anthrazen-Moleküle in mol Anthrazen pro mol Naphthalin:

$$\frac{Q_A}{Q_N} = K \cdot \varepsilon_A^p \qquad \text{(II.1)}$$

Die Werte für K und p als Funktion der Temperatur können der folgenden Tabelle II.2 entnommen werden:

T/K	p	K
5	1.2	$1 \cdot 10^7$
50	1.0	$1 \cdot 10^7$
100	0.8	$2 \cdot 10^4$
293	0.7	$3 \cdot 10^3$

Tab. II.2: Konstanten der Konzentrationsbestimmung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Konzentrationsbestimmungen die Werte für T = 5 K herangezogen, da in diesem Fall die Spektren fast gar nicht überlappen. Die Formel für die Konzentration ε_A in mol Anthrazen pro mol Naphthalin lautet dann:

$$\varepsilon_A = 10^{\frac{\log \frac{Q_A}{Q_N} - 7}{1{,}2}} \qquad \text{(II.2)}$$

Für Vergleiche mit anderen Messungen wird oft die Anzahl der Moleküle Anthrazen pro Volumeneinheit benötigt. Die Umrechnung gelingt mit folgender Beziehung:

(II.3) $$N_A = \frac{N_L \cdot \varrho_N}{M_N} \cdot \varrho_A$$

Mit den Werten von Naphthalin für die Dichte ϱ_N und die Molmasse M_N, sowie der Loschmidtschen Zahl N_L:

$$N_L = 6.023 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$$

(II.4) $$\varrho_N = 1.183\ \frac{g}{cm^3}$$

$$M_N = 128.2\ \frac{g}{mol}$$

erhält man die Einheitengleichung

(II.5) $$\frac{N_A}{cm^3} \hat{=} 5.56 \cdot 10^{21} \cdot \varrho_A$$

Um Vergleiche mit anderen Arbeiten zu ermöglichen, werden in dieser Arbeit bei Konzentrationsangaben stets beide Werte angegeben.

Das stationäre Quantenstromverhältnis allein liefert keine Auskunft über den zeitlichen Ablauf der Energieübertragung. Von zeitaufgelösten Messungen mittels Nano- und Picosekunden-Spektroskopie versprach man sich näheren Aufschluß über das Zeitverhalten und damit über die Art des Energietransportes /34/.

Am System Naphthalin-Anthrazen wurden 1968 erste Messungen von Mansour und Weinreb /28/ ohne quantitative Auswertung durchgeführt.

Nachfolgend wurde von zahlreichen Autoren ähnliche Experimente beschrieben. Dabei wurden als Lichtquellen, die

möglichst kurze Anregungsimpulse liefern sollten, vor allem Röntgenröhren /34/, Funkenstrecken /23/, Stickstoff-Laser-gepumpte Farbstoff-Laser /5/ und modengekoppelte Laser verwendet /2/. Die meisten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ausführliche Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit zwischen 4.2 K und Raumtemperatur findet man unter anderem bei Köhler /24/, Pfisterer /25/, Auweter /2/, Braun /6/ und bei Kunze /27/.

Naphthalin hat für UV-Licht einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten. Das Licht wird in dieser Wellenlänge innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht von wenigen µm Dicke bereits vollständig absorbiert /2/. Dies hat zwei Nachteile:

1. Man erhält bei Anregung mit UV-Licht nur Signale aus der Oberfläche. Alle Störungen der Oberflächen machen sich bemerkbar.
2. Da das Licht so stark absorbiert wird, erhält man nur eine stark inhomogene und vor allem an der Oberfläche hohe Exzitonendichte. Dies wiederum führt zu Annihilationseffekten, die die Auswertung der Messung stören, wenn man nicht den Annihilationskoeffizienten selbst messen will, aus dem man auch Rückschlüsse auf den Energietransport ziehen kann.

Mit Entwicklung der Laser wurde es auch erstmals möglich eine Zwei-Photonen-Anregung zu machen. Dabei wird der Kristall mit Lichtpulsen sehr hoher Intensität einer Wellenlänge angeregt, die der doppelten Absorptionswellenlänge entspricht. Diese Methode hat den Vorteil, daß der Kristall für das langwellige Licht fast transparent ist. Man erhält also eine einigermaßen homogene Volumenanregung.

Bei zu starker Fokussierung können jedoch trotzdem Annihilationseffekte auftreten. Es kann sogar zu einer Zerstörung des Kristalls durch Selbstfokussierung kommen. Dabei

schnürt sich der fokussierte Strahl noch stärker zusammen und führt zu einer partiellen Zerstörung. Dies ist insbesondere bei niedrigen Gastkonzentration ein Problem, da man dort stark fokussieren muß, um ein meßbares Signal zu erhalten.

Auch beim Nachweis gibt es verschiedene Verfahren, das meistens von einem Photomultiplier detektierte Emissionslicht weiter zu verarbeiten.

Entweder wird das elektrische Signal einem schnellen Oszilloskop zugeführt und das Leuchtbild des Schreibstrahls ausgewertet, oder man bedient sich der Sampling-Technik. Dabei wird bei jedem Schuß nicht das komplette Zeitverhalten des Signals ermittelt, sondern in einem einstellbaren Zeitfenster ein Amplitudenwert gemessen. Dieses Zeitfenster wird dann nach jedem Schuß zeitlich um einen einstellbaren Betrag verschoben. Man erhält die Gesamtkurve, wenn man die Einzelwerte in ihrer zeitlichen Reihenfolge auswertet.

Beim ersten Verfahren benötigt man sehr viele Photonen im Emissionslicht nach einem einzelnen Puls, es sei denn, man kann über viele einzelne Experimente mitteln. Beim zweiten Verfahren benötigt man viele Pulse, um eine Kurve zu erhalten und muß auch bei jedem Einzelwert mitteln, wenn die Lichtquelle von Puls zu Puls stark schwankt.

Die Unterschiede in der Anregung und in den Meßverfahren und die damit verbundenen möglichen Fehler sind zu beachten, wenn man die Daten, die in der Literatur veröffentlicht sind, miteinander vergleichen will.

III Experimenteller Aufbau

III.1 Die Meßapparatur

Der Meßaufbau ist relativ einfach und kann den Abbildungen III.1 und III.2 entnommen werden. Die technischen Daten der Geräte sind in einer Tabelle im Anhang aufgelistet.

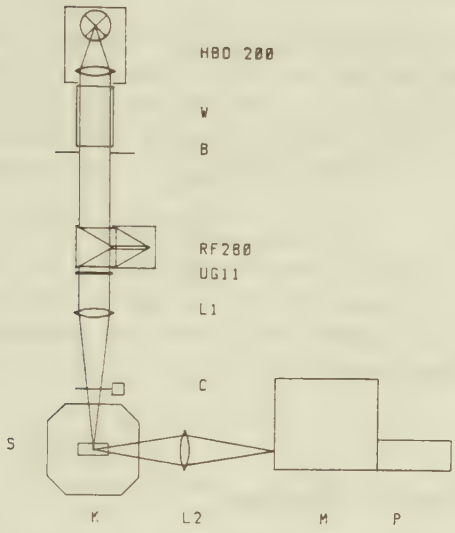


Abb. III.1: Meßaufbau zur Aufnahme stationärer Spektren

HBO 200: Höchstdruck-Quecksilberdampflampe
L1, L2: Linsen W: Wärmeschutzfilter B: Blende
C: Chopperscheibe K: Kryostat S: Probe
M: Monochromator P: Photomultiplier

III.1.1 Grundaufbau

Die Probe S befindet sich in einem Bad-Kryostaten, in dem im Bad-Betrieb Temperaturen zwischen 1.7 K und 4.2 K und im

Verdampfer-Betrieb Temperaturen zwischen 4.2 K und 300 K einstellbar sind.

Die gewählte Lichtquelle wird über eine Linse L1 (f = 150 mm) auf die Probe S im Kryostaten K abgebildet. Das Emissionslicht wird über die Linse L2 (f = 100 mm) auf den Eintrittsspalt des Monochromators M abgebildet. Die Registrierung erfolgt mit dem Photomultiplier P.

III.1.2 Stationäre Spektren

Für stationäre Messungen wird das Licht einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 verwendet. Das Anregungslicht wird durch das Wasserfilter W, das Reflexionsfilter RF280 und das UV-Filter UG11 spektral auf die Wellenlänge 313 nm eingegrenzt. Die Blende B dient der Unterdrückung von Streulicht.

Zur besseren Rauschunterdrückung wird das Licht über die Chopperscheibe C moduliert und das elektrische Signal des Photomultipliers zusammen mit einem Referenzsignal einem Lock-In-Verstärker zugeführt.

III.1.3 Zeitaufgelöste Messungen

Für zeitaufgelöste Messungen wird als Lichtquelle ein von einem Stickstoff-Laser N2 gepumpter Farbstoff-Laser D verwendet, der mit dem Farbstoff Rhodamin 6G gepulstes Licht mit einer Wellenlänge zwischen 570 nm und 610 nm bei einer Repetitionsrate von 70 Hz liefert. Die Pulse haben eine Halbwertsbreite von 2 ns und eine Energie - je nach Justage und Farbstoffgüte - von bis zu 20 µJ.

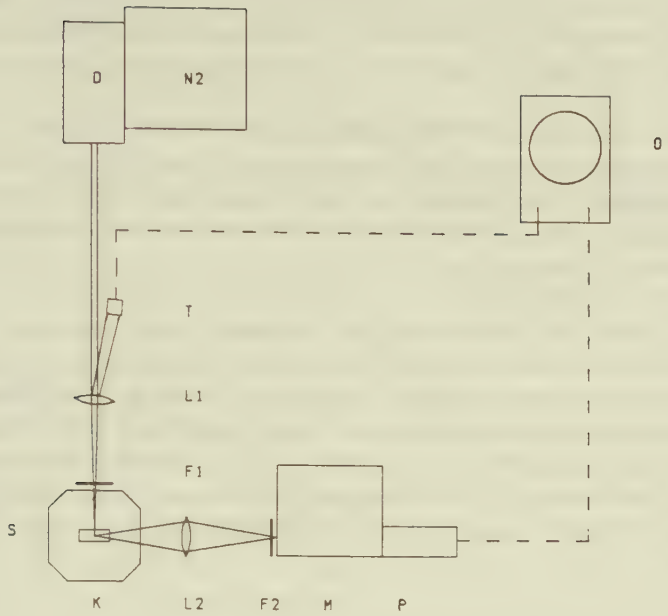


Abb. III.2: Meßaufbau zur Aufnahme der zeitaufgelösten Messungen

N2: Stickstoff-Laser	D: Farbstoff-Laser	
L1,L2: Linsen	F1,F2: Filter	
K: Kryostat	S: Probe	M: Monochromator
P: Photomultiplier	T: Triggerdiode	O: Oszilloskop

Um bis zur Nachweisgrenze mit einem Aufbau arbeiten zu können, wird das Emissionslicht nicht mit dem Monochromator, sondern mit dem Filter F2 spektral eingegrenzt. Das Gitter des Monochromators arbeitet dann in der nullten Ordnung als Spiegel. Zur Unterdrückung des Wirtslichtes dient ein BG 12 Filter, zur Unterdrückung des Gastlichtes ein UG 11 Filter. Erfreulicherweise wird von beiden Filtertypen auch das Streulicht der Anregungswellenlänge 600 nm genügend stark unterdrückt. Das Filter F1 (GG375) unterdrückt gestreutes UV-Licht aus dem Stickstoff-Laser.

Das elektrische Signal des Photomultipliers wird über eine elektrische Verzögerungsleitung (20 m RG213 ≙ 95 ns) einem Samplingverstärker zugeführt, der über eine Triggerdiode T (MRD 510) mit reflektiertem Anregungslicht getriggert wird.

Alle zeitaufgelösten Messungen wurden in den untersten Empfindlichkeitsstufen des Samplingverstärkers (≤ 10 mV/div) aufgenommen. Die Intensität des Lichtes, das auf den Photomultiplier fiel, wurde über die Öffnung der Spalte am Monochromator angepaßt.

Die Kristalle wurden bis auf wenige im Text vermerkte Ausnahmen mit wenig fokussiertem Laserlicht angeregt. Das Laserlicht wurde nur soweit fokussiert, daß das schwächere der beiden Fluoreszenzsignale (Wirt oder Gast) noch gerade registriert werden konnte. Dies sollte Annihilationseffekte der Exzitonen im Kristall und Zerstörung des Kristalls durch zu hohe eingestrahlte Leistungsdichte vermeiden helfen.

III.1.4 Nachweiseinrichtung

Zum Nachweis des Fluoreszenzlichtes dient ein Photomultiplier (RCA 31024). Bei einem Photomultiplier werden beim Auftreffen von Licht auf die Photokathode Photoelektronen freigeschlagen, die durch die angelegten Spannungen in Richtung der Anode beschleunigt werden. Treffen diese auf ein metallisches Hindernis (Dynoden), so werden Sekundärelektronen erzeugt, die auch mit beschleunigt werden. Die Summe aller Elektronen wird als Photostrom gemessen. Bei zeitaufgelösten Messungen muß man durch eine hohe Beschleunigungsspannung (3500 V) dafür sorgen, daß die Elektronen schnell genug beschleunigt werden. Außerdem sollte durch einen hohen Strom durch die Spannungsteilerkette und durch die Kondensatoren am Ende der Kette parallel zu den Widerständen gewährleistet werden, daß genügend Elektronen für die Sekundärelektronenemission zur Verfügung stehen. Dies

wurde durch folgende Schaltung erreicht:

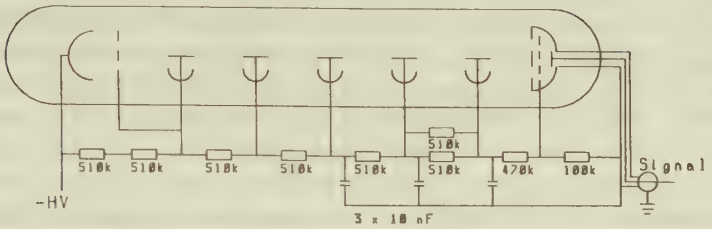


Abb. III.3: Beschaltung des Photomultipliers C31024 von RCA

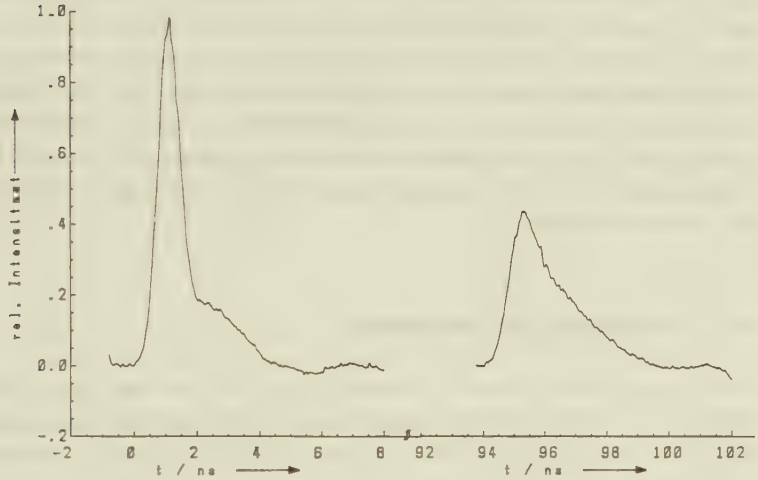


Abb. III.4: Impulsantwort des Photomultipliers C31024 auf einen nahezu δ-förmigen Puls ohne und mit Verzögerungsleitung für 95 ns

Abb. III.4 zeigt die Impulsantwort des Photomultipliers auf einen 20 ps langen Impuls, der von einem synchrongepumpten, modengekoppelten Farbstoff-Laser (Rhodamin 6G) stammt, der mit mit einem modengekoppelten Argon-Laser gepumpt wird. Dabei konnte wegen der hohen Repetitionsrate (80 MHz) auch eine Messung ohne elektrische Verzögerungsleitung aufgenommen werden. Die Eingangsempfindlichkeit des Samplingverstärkers betrug 5 mV/div. Der Photomultiplier hat bei die-

ser Beschaltung eine Anstiegszeit von 0.5 ns und eine Abfallszeit von 1.5 ns. Eine Sättigung des Photomultipliers sieht man erst bei einer größeren Eingangsempfindlichkeit von 20 mV/div an 50 Ω. Es fließt dann kurzzeitig ein Strom von 0.2 V/ 50 Ω = 4 mA, der bei einem Dauerstrom von 1 mA durch die Dynodenwiderstände nicht mehr aufgebracht wird. Man sieht, daß der detektierte Impuls durch die Verzögerungsleitung auf die Hälfte gedämpft und verformt wird. Im Rahmen der hier gemachten Messungen sind diese Einflüsse nicht zu berücksichtigen, da die Halbwertsbreite des Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasers bei ca. 2 ns liegt.

Die Meßdaten werden über einen A/D-Wandler digitalisiert und einem Kleinrechner der Reihe PSI-80 von Kontron zugeführt. Dieser Rechner steuert auch über einen D/A-Wandler die Ablenkungseinheit des Samplingverstärkers und über eine parallele Schnittstelle den Schrittmotor des Monochromators. Die Original-Meßdaten werden zusammen mit Zusatzinformationen in einem einheitlichen Datenformat auf Disketten aufgezeichnet.

III.2 Auswertung der Messungen

Die stationären Spektren wurden für Gast und Wirt getrennt integriert. Dabei wurde lediglich der Untergrund abgezogen und die Konzentration gemäß Formel (II.2) und (II.5) ermittelt.

Die Auswertung und graphische Darstellung erfolgte auf Kleincomputern der Serie PSI-80 mit selbstentwickelter Software /29/.

Ein wichtiges Ergebnis der Experimente der vorliegenden Arbeit ist, daß das zeitliche Verhalten bei allen beobachteten Kurven, bei denen keine Annihilation im Spiel war, durch eine bzw. zwei Exponentialkurven angepaßt werden konnte (für Wirt bzw. Gastfluoreszenz). Dabei ergab sich

für die Wirtsfluoreszenz ein monoexponentielles Abklingen, die Gastfluoreszenz wurde durch die Überlagerung eines exponentiellen Anstieges und eines exponentiellen Abfalls beschrieben. Zur Auswertung der beobachteten Kurven wurden diese zuerst mit einem digitalen Filter geglättet.

IV Experimentelle Ergebnisse

IV.1 Stationäre Spektren

Die stationären Fluoreszenzspektren des Systems Naphthalin-Anthrazen sind seit langem bekannt /14/. So wurden im Rahmen dieser Arbeit stationäre Messungen im Temperaturbereich von 4.2 K bis 100 K lediglich zur Konzentrationsbestimmung und zur Kontrolle der Kristalle aufgenommen. Aus dem Quantenstromverhältnis kann man auch die Energieübertragungsrate errechnen. Die Spektren wurden mit dem 0.25 m-Monochromator mit Spaltbreiten von 200 µm aufgenommen.

Abbildung IV.1 zeigt die Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Konzentration des Gastes bei 4.2 K. Da die Spektren von unterschiedlichen Kristallen stammen, ist bei den Einzelspektren jeweils das absolute Maximum auf 1 normiert worden. Man erkennt, daß die Gast- und Wirtsfluoreszenz spektral ziemlich gut getrennt sind. Das Spektrum ändert sich sehr stark bei Änderung der Konzentration um zwei Zehnerpotenzen. Die Bestimmung der Konzentration ist bei dem höchst- bwz. niedrigstdotierten Kristall schwierig, da der jeweilige Fluoreszenzanteil im Rauschen verschwindet.

Abbildung IV.2 zeigt nun das Fluoreszenzspektrum eines dotierten Kristalls mit der Temperatur als Parameter. Die Konzentration an Anthrazen beträgt $\varrho_A = 1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/mol ($N_A = 6.7 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}). Die Spektren zeigen deutlich, daß die Energieübertragung von der Temperatur abhängt. Bei tiefen Temperaturen ist die Energieübertragung maximal.

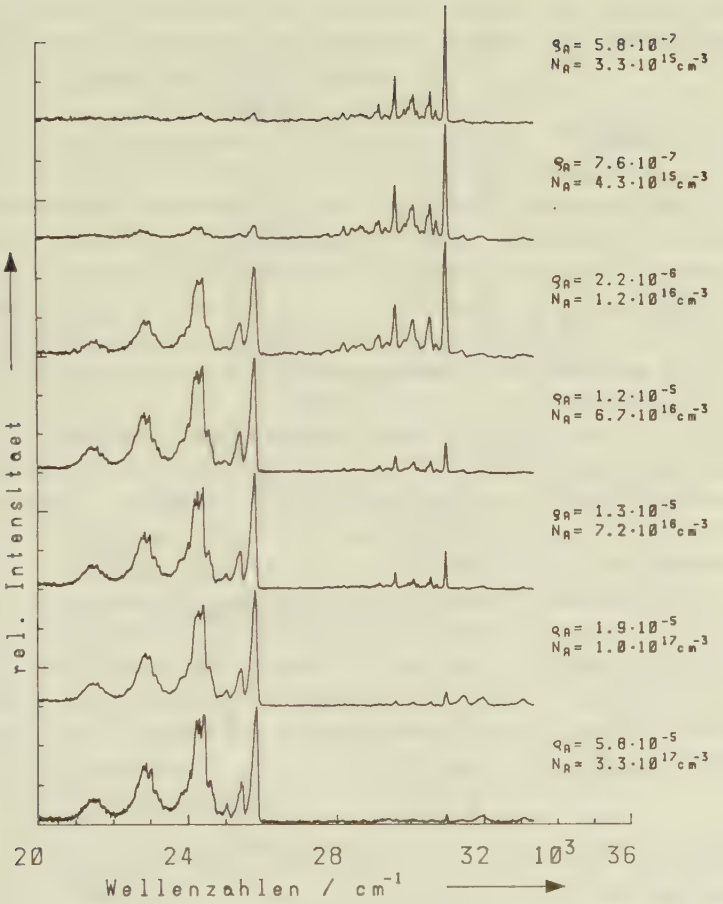


Abb. IV.1: Fluoreszenzspektrum verschiedener dotierter Kristalle bei T = 4.2 K

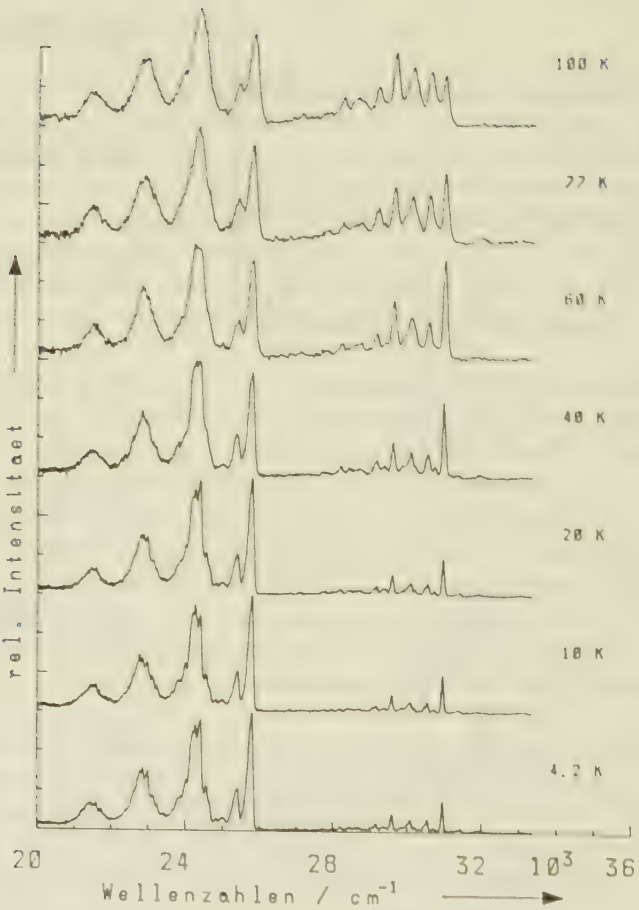


Abb. IV.2: Fluoreszenzspektrum eines dotierten Kristalls mit $e_A = 1.2 \cdot 10^{-5}$ ($N_A = 6.7 \cdot 10^{16} cm^{-3}$) für verschiedene Temperaturen

IV.2 Zeitaufgelöste Messungen

Bei den zeitaufgelösten Messungen besteht die Schwierigkeit, daß Kristalle aus organischem Material empfindlich auf hohe Energiedichten reagieren.

Die Kristalle mit einer mittleren Konzentration $c_A = 2.2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol ($N_A = 1.2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) lassen sich am leichtesten untersuchen. Bei den anderen Kristallen ist stets ein Anteil der Fluoreszenz (Wirt oder Gast) schwächer als der andere. Um diesen noch zu messen, muß man die Anregungsintensität erhöhen, d. h. der Laserstrahl muß stärker fokussiert werden. Damit steigt aber die Gefahr, daß sich der Laserstrahl im Anregungskanal (wahrscheinlich durch Selbstfokussierung) ein "Loch brennt". Die Ausbeute sinkt, meist unbemerkt während einer Messung, die ja aus ca. 30000 Einzelschüssen besteht: diese Stelle im Kristall ist unbrauchbar geworden. Man kann nun zwar den Anregungsstrahl verschieben, muß aber mit einer partiell anderen Konzentration rechnen. Bekannt ist ja aus der stationären Messung nur die Gesamtkonzentration im Kristall, da die Quecksilberlampe nicht so stark wie der Laserstrahl fokussiert werden kann. Wenn auch die Verteilung der Anthrazen-Moleküle über die Kristallprobe konstant ist, dann wahrscheinlich nicht die Konzentration von flachen Fallen, bedingt durch Kristallbaufehler wie z. B. Versetzungen oder bedingt durch mechanische Spannungen beim Abkühlen.

Eine weitere Schwierigkeit stellte sich erst bei der Auswertung heraus. Der Kurvenverlauf läßt sich in den meisten Fällen monoexponentiell anpassen, aber die daraus berechneten Abfallszeiten streuen sehr stark. Gerade bei den sehr reinen Wirtskristallen liegt die Vermutung nahe, daß jede Inhomogenität im Kristall, jede flache Falle sich verkürzend auf die Wirtsfluoreszenzdauer auswirkt. Um zu klären, inwieweit auch Annihilationseffekte eine Rolle spielen, wurde bei einem Kristall bei einer Temperatur (T = 60 K), bei der die Fallenwahrscheinlichkeit am geringsten ist,

bewußt so stark wie möglich fokussiert. Die Linse L1 wurde im Abstand der Linsenbrennweite von der Probe entfernt mit einer Mikrometerschraube definiert verschoben. Dabei stellte sich heraus:

1. Auch bei Zwei-Photonen-Anregung kann man in den Bereich der Annihilation gelangen. (Näheres siehe Auswertung im Kapitel VI.2.3). Der Bereich ist aber sehr eng.

2. Die Kristalle werden im Fokus sehr schnell zerstört.

Als Demonstration möge die folgende Abbildung IV.3 dienen.

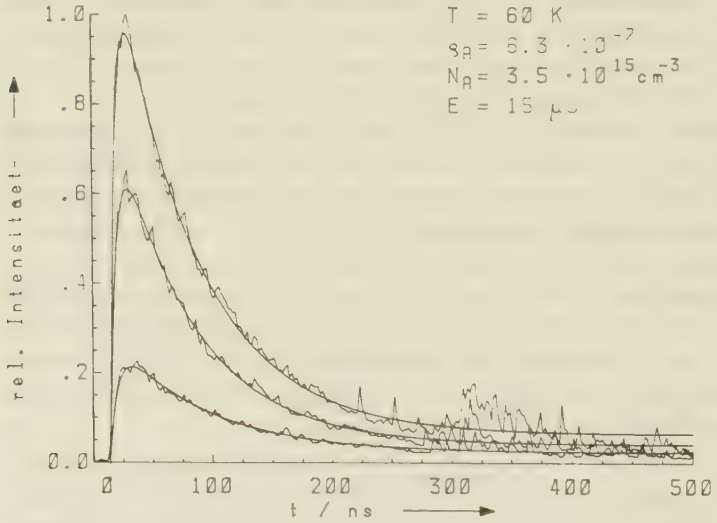


Abb. IV.3: Abklingkurven der Gastfluoreszenz mit der Meßzeit als Parameter: Die Meßkurven wurden unmittelbar aufeinanderfolgend aufgenommen. Die Meßzeit betrug 2 Minuten. Die angepaßten Abfallszeiten betragen in der Reihenfolge der Aufnahme: 66, 64 und 76 ns.

Dabei wurden in kürzest möglicher Meßzeit mehrere Messungen an einem Kristall vorgenommen. Um den Meßvorgang zu beschleunigen, wurde auf eine hohe Mittelungszahl verzichtet.

Der zeitliche Abstand der Messungen betrug 2 Minuten. Der Intensitätsmaßstab wurde auf die erste Messung normiert.

Man sieht:

Bei einer Repetionsrate von 70 Hz nimmt die Intensität bei voller Fokussierung innerhalb von wenigen Minuten auf ein Fünftel ab. Die ersten beiden Kurven lassen sich nicht monoexponentiell anpassen - die Intensität ist ja auch eine Funktion der Meßdauer. Die angepaßten Lebensdauern nehmen mit der Meßzeit zu.

Anhand des Bildes IV.3 soll noch auf eine störende meßtechnische Besonderheit des zur Verfügung stehenden Photomultipliers C31024 (RCA) hingewiesen werden.

Die verwendete hohe Beschleunigungsspannung sorgt dafür, daß die beschleunigten Elektronen durch Stöße im Photomultiplier auch Restgasmoleküle ionisieren. Diese werden auf die Anode zu beschleunigt und treffen dort später als die Elektronen ein, da sie eine größere Masse besitzen. Dieser Effekt wird "Afterpulsing" genannt /10/ und hängt von der Anzahl und Art der Restgasatome ab. Bei dem hier verwendeten Photomultiplier ist das Afterpulsing besonders stark, es setzt nach etwa 300 ns ein. Da es die Auswertung der Meßkurven stört, wird bei allen Messungen die Exponentialkurve nur bis vor das Afterpulsing angepaßt, aber die synthetische Kurve aus den gewonnenen Parametern immer über das Afterpulsing hinaus berechnet und auch immer mit graphisch dargestellt, um auch das asymptotische Verhalten der Meßkurven zu überprüfen.

Bei allen zeitaufgelösten Messungen wurde mit Zwei-Photonen-Anregung gearbeitet. Alle Abbildungen enthalten neben den normierten Originalmeßdaten die angepaßten Exponentialkurven.

IV.2.1 Messungen an reinen Naphthalin-Kristallen

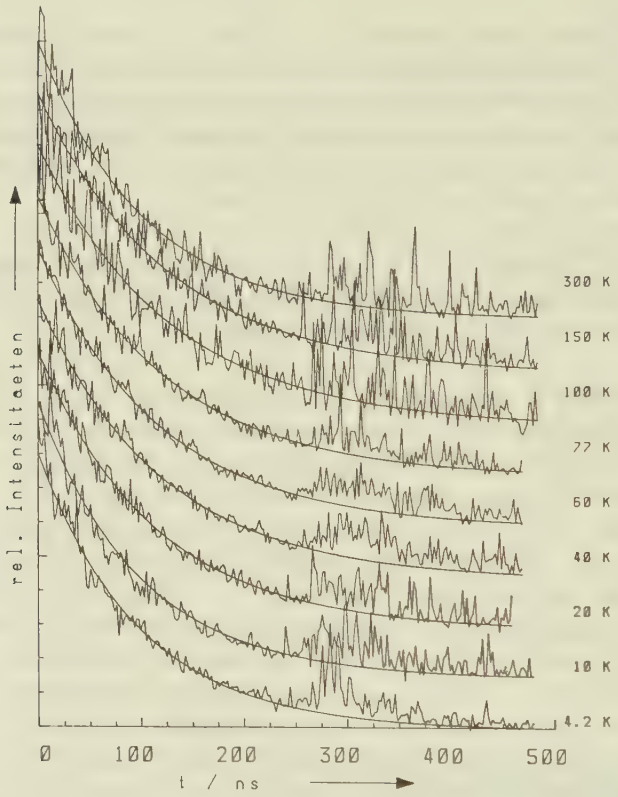


Abb. IV.4: Abklingkurven von reinen Naphthalin-Kristallen

Es wurden Messungen an reinem Naphthalin im Temperaturbereich zwischen 4.2 K und 300 K durchgeführt. Dabei wurde die Anregungsintensität so gering wie möglich gehalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Bild IV.4 aufgetragen. Die Anregungsenergie betrug 2 µJ. Der Parameter an den Kurven ist die Temperatur.

Die ermittelten Abfallszeiten werden für die Auswertung benötigt. Die folgende Tabelle IV.1 enthält die numerischen Werte der ermittelten Abfallszeiten als Funktion der Temperatur.

T/K	4.2	10	20	40	60	77	100	150	200	300
τ/ns	97	98	113	120	117	121	128	127	120	103

Tab. IV.1: Abfallszeiten der reinen Wirtsfluoreszenz

Diese Werte wurden in das Diagramm von Auweter /2/, das die Daten der dort ermittelten Abfallszeiten des Wirtes und sowie die von Köhler /24/ ermittelten Einphotonenmeßergebnisse enthält, eingetragen. Der Vergleich zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die Werte mit den früher gemessenen Werten übereinstimmen.

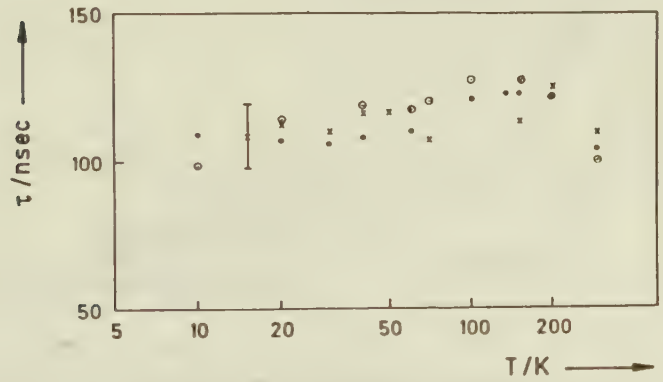


Abb. IV.5: Fluoreszenz-Lebensdauer reiner Naphthalin-Kristalle nach UV-Anregung geringer Anregungsdichte (•) /24/ und nach Zwei-Photonen-Anregung (×) aus /2/. Die Meßdaten aus Tabelle IV.1 wurden mit (°) eingezeichnet.

IV.2.2 Messungen an dotierten Naphthalin-Kristallen

Alle dotierten Kristalle wurden vorwiegend im Temperaturbereich zwischen 4.2 K und 100 K untersucht. Es wurde bei allen Temperaturen in aufeinanderfolgenden Messungen sowohl Gast- als auch Wirtsfluoreszenz - sofern möglich - untersucht. Der Meßaufbau wurde während einer Meßserie nicht verändert. Es wurde lediglich das Filter getauscht (BG 12 gegen UG 11) und eine Intensitätsanpassung für den Multiplier mittels der Monochromatorspalte vorgenommen.

IV.2.2.1 Messungen am dotierten Wirt

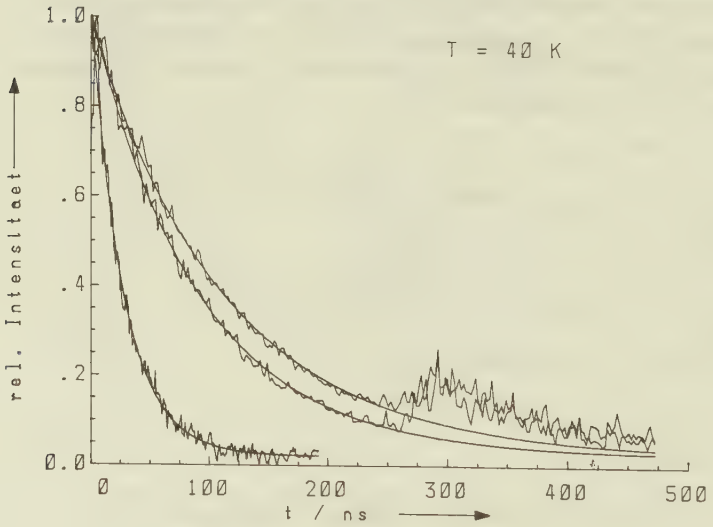


Abb. IV.6: Abklingkurven des dotierten Wirtes bei T = 40 K für verschiedene Konzentrationen: von oben nach unten $c_A = 5.8 \cdot 10^{-7}$, $2.3 \cdot 10^{-6}$ und $1.3 \cdot 10^{-5}$ (zum Signalverlauf für t>250 ns siehe Seite 25)

Abb. IV.6 zeigt die Abklingkurven der Wirtsfluoreszenz für verschiedene Konzentrationen.

Man sieht eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer als Folge der Dotierung. Abb. IV.7 zeigt die Abklingkurven bei einem Kristall mit einer Dotierung von $\varrho = 2.2 \cdot 10^{-6}$ ($N_A = 1.2 \cdot 10^{16} cm^{-3}$) mit der Temperatur als Parameter. Der Temperatureinfluß ist bei dotierten Kristallen größer als bei reinem Naphthalin (vergl. Abb. IV.1).

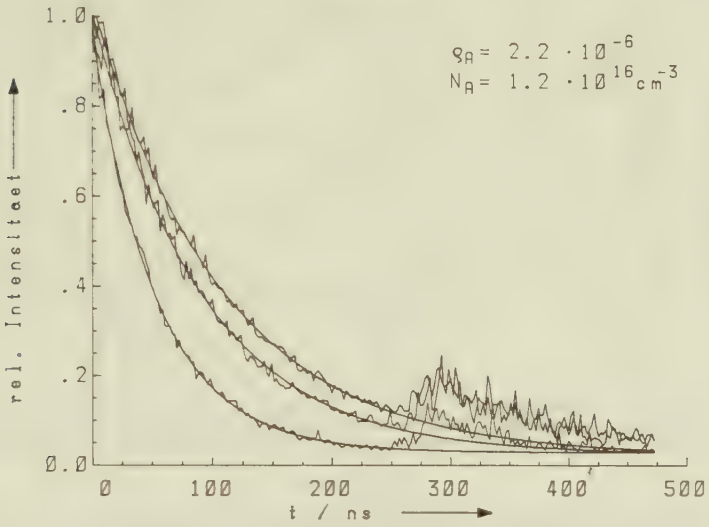
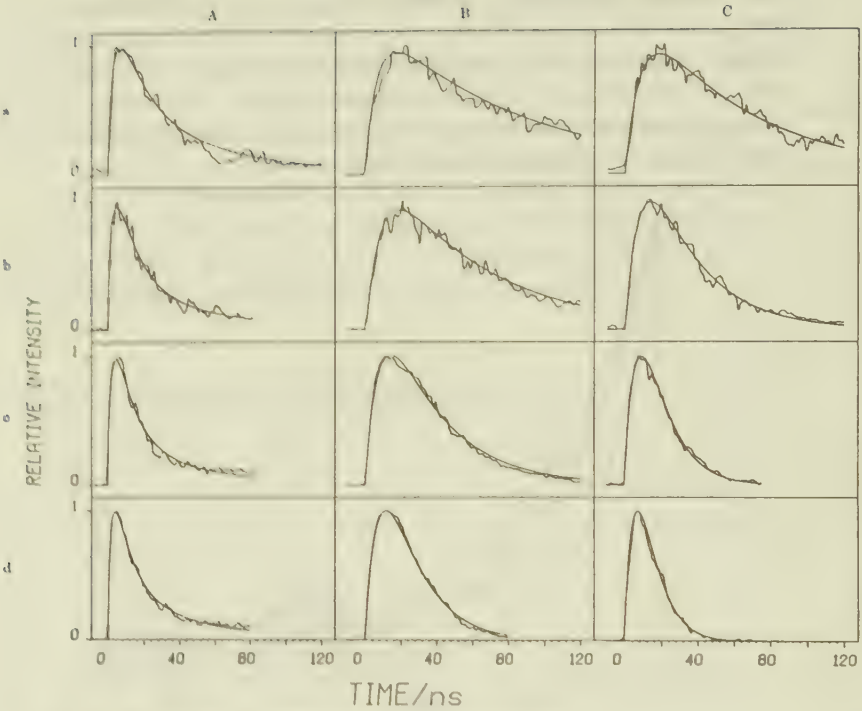


Abb. IV.7: Abklingkurven des dotierten Wirtes bei $\varrho_A = 2.2 \cdot 10^{-6}$ für verschiedene Temperaturen: von oben nach unten T = 100 K, 40 K, 4.2 K (zum Signalverlauf für t>250 ns siehe Seite 25)

IV.2.2.2 Messungen am Gast

Abb. IV.8 und Abb. IV.9 zeigen im Überblick die Gastfluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. Abb. IV.8 ist der Veröffentlichung von Auweter et al. /3/ entnommen.



Survey of the observed guest fluorescence decay for various concentrations.

From left to right: A) $c_0 = 8.8 \times 10^{-7}$ mole/mole (4.9×10^{15} cm^{-3});
B) $c_0 = 5.2 \times 10^{-6}$ mole/mole (2.9×10^{16} cm^{-3});
C) $c_0 = 3.8 \times 10^{-5}$ mole/mole (2.1×10^{17} cm^{-3}).

From top to bottom: a) $T = 300$ K; b) $T = 100$ K; c) $T = 30$ K; d) $T = 5$ K. The full lines are calculated using the fitting procedure described in Section 4.4. For $c_0 = 8.8 \times 10^{-7}$ mole/mole the guest fluorescence at room temperature was too weak to be analyzed. Therefore the curve obtained at 150 K is shown in this case.

Abb. IV.8: Abklingkurven der Gasttluoreszenz aus der Veröffentlichung von Auweter et al. /3/

Zur Gegenüberstellung wurden gerade solche Meßkurven gewählt, die in Konzentration und Temperatur diesen veröffentlichen Messungen entsprechen.

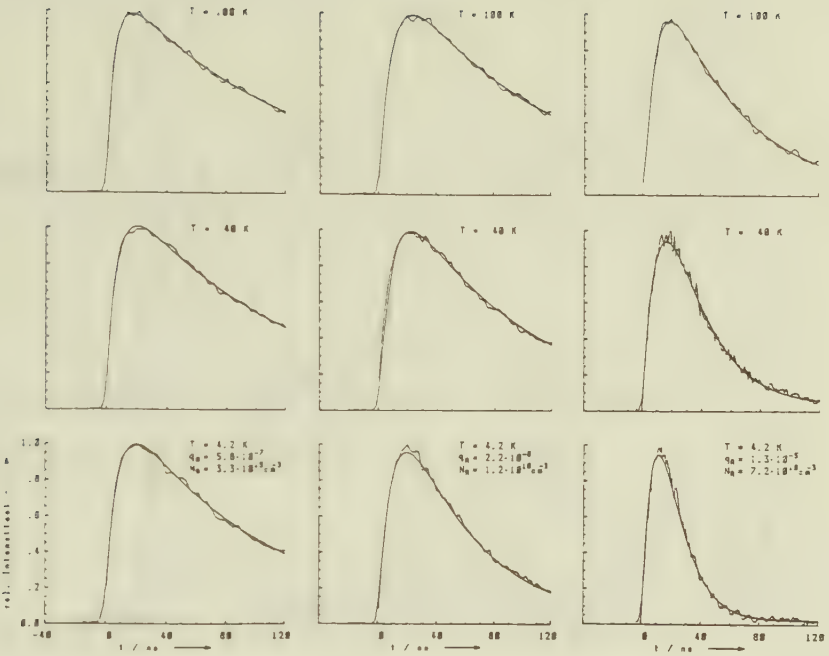


Abb. IV.9: Abklingkurven der Gastfluoreszenz für verschieden dotierte Kristalle und verschiedene Temperaturen im selben Maßstab wie Abb. IV.8

Der Vergleich zeigt, daß bei den hier gemachten Messungen bei vergleichbaren Konzentrationen wesentlich längere Abklingdauern auftreten und daß sich diese monoexponentiell im Abfall und überlagert monoexponentiell im Anstieg bei allen Temperaturen und Konzentrationen anpassen lassen. Da der in dieser Darstellung zum Vergleich gewählte Zeitmaßstab für die eigenen Messungen viel zu knapp ist, zeigt Abb. IV.10 die kompletten Meßkurven.

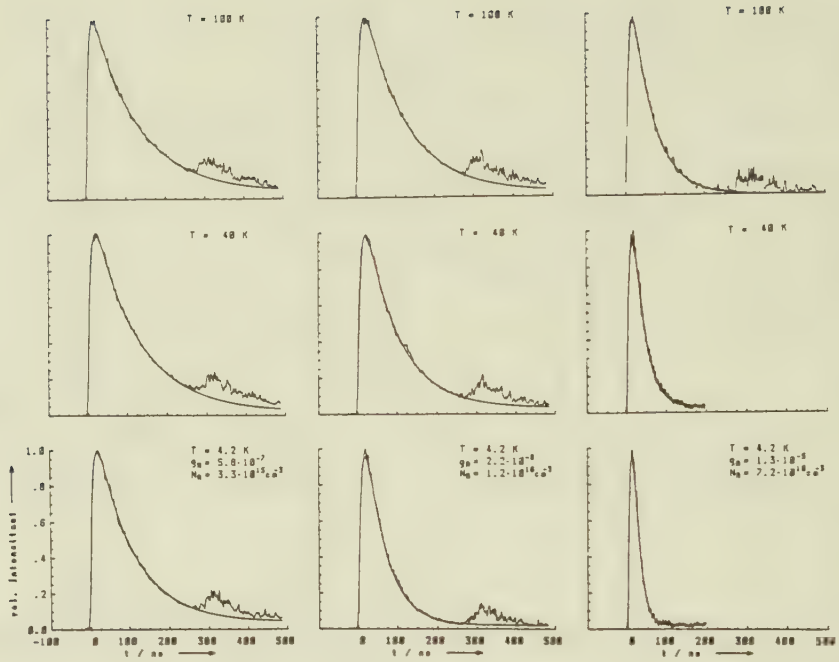


Abb. IV.10: Abklingkurven der Gastfluoreszenz für verschieden dotierte Kristalle und verschiedene Temperaturen (komplette Meßkurven, zum Signalverlauf für t>250 ns siehe Seite 25)

Es zeigt sich auch hier, daß der monoexponentielle Abfall sich für alle Zeiten anpassen läßt.

Exemplarisch zeigt Abb. IV.11 die Messung mit der niedrigsten Konzentration $g_A = 5.8 \cdot 10^{-7}$ ($N_A = 3.3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) bei der niedrigsten Temperatur (T = 4.2 K). Auch in diesem Fall ist eine Anpassung mit reinen Exponentialkurven sehr gut möglich.

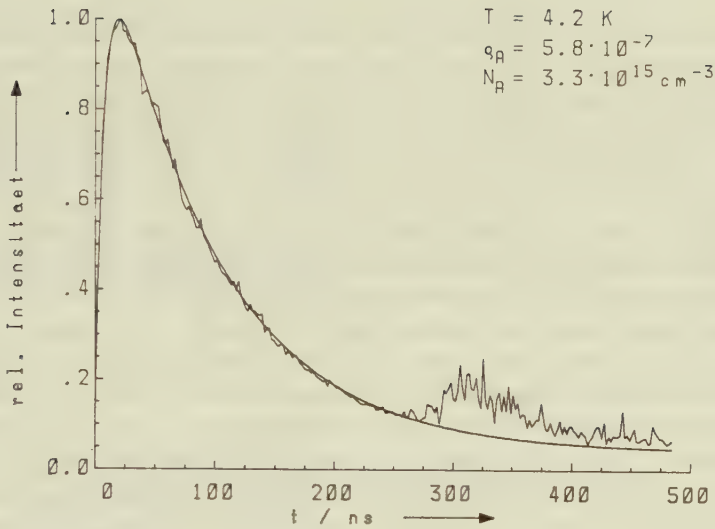


Abb. IV.11: Abklingkurve der Gastfluoreszenz der niedrigsten Gastkonzentration bei 4.2 K (zum Signalverlauf für t>250 ns siehe Seite 25)

V Theorie

V.1 Einleitung

Die hier betrachteten Molekülkristalle sind Kristalle, bei denen die Gitterplätze von komplexen Molekülen eingenommen werden. Der Zusammenhalt des Kristalls erfolgt über Van der Waals-Wechselwirkung. Wird einem Molekül durch Absorption von Licht Energie zugeführt, geht es in den angeregten Zustand über. Da dieses Molekül aber mit den umliegenden Molekülen wechselwirkt, kann die Anregungsenergie ohne Materietransport auf ein anderes Molekül übergehen. Den angeregten Zustand eines Moleküls beschreibt man durch ein Quasiteilchen, das man Frenkel-Exziton nennt. Im Grenzfall idealer Gitterperiodizität wird dieses Exziton durch einen delokalisierten Bloch-Zustand beschrieben. Durch die real immer vorhandenen Störungen der Gitterperiodizität wird die Kohärenz dieser Blochwellen gebrochen und das Exziton zumindest teilweise lokalisiert. Die Bewegung dieses Exzitons durch den Kristall gilt es zu beschreiben. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Ansätze.

Der eine Ansatz nutzt die periodische Gitterstruktur aus und entwickelt die Bewegungsgleichungen im reziproken Gitter. Dadurch ergibt sich eine Bandstruktur für die Energieniveaus, die durch den Einfluß der Phononen leicht gestört wird.

Der andere Ansatz sieht den gesamten Kristall als statistisches Ensemble an und kann dadurch dann direkt Mastergleichungen für die Wahrscheinlichkeiten der Aufenthaltsorte der Exzitonen angeben, die im reellen Gitter gelten.

Wie sieht nun das einfachste Modell eines Molekülkristalls aus?

Wir denken uns den Molekülkristall aus N Molekülen aufgebaut, die jeweils einen Grundzustand und einen angeregten

Zustand besitzen. Dann lautet der Hamilton-Operator für diesen Kristall:

$$(V.1) \qquad \hat{H} = E_0 \cdot \sum_{n=1}^{N} a_n^{+} a_n + \sum_{n \neq m}^{N} V_{nm}\, a_n^{+} a_n$$

Die Operatoren a_n^{+}, a_n erzeugen bzw. vernichten Exzitonen am Molekül n; E_0 ist die Energie des Kristalls im Grundzustand ohne Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

Damit können die Wellenfunktionen des Kristalls in 0.ter Näherung geschrieben werden:

$$(V.2) \qquad \Phi_0 = \hat{A} \prod_{n}^{N} \Phi_n^0$$

Φ_n^0 sind die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator,
A ist der Antisymmetriesierungsoperator zur Berücksichtigung des Pauli-Prinzips.

Ist das n-te Molekül des Kristalls angeregt, so kann man das formal schreiben als

$$(V.3) \qquad \Phi_n^{*} = \hat{A}\, \Phi_n^k \prod_{n \neq m}^{N} \Phi_m^0$$

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedener Moleküle $V_{n\,m}$ ist schwach (Van der Waals-Wechselwirkung) und kann als Störung aufgefaßt werden. Dadurch erhalten wir eine Entartung aller zur Wellenfunktion Φ_n^k gehörenden Eigenwerte der Moleküle. Die Kristallwellenfunktion Φ^{*} läßt sich dann als

$$(V.4) \qquad \Phi^{*} = \text{const} \cdot \sum_{n}^{N} c_n \cdot \Phi_n^{*}$$

schreiben, wobei wegen der Translationsinvarianz für die Amplitudenfaktoren c_n ein Bloch-Ansatz gemacht werden kann.

$$c_n = \text{const} \cdot e^{i\underline{k}\underline{n}} \tag{V.5}$$

$\underline{k}$ = reziproker Gittervektor
$\underline{n}$ = Gittervektor

Der durch diese Wellenfunktion beschriebene Anregungszustand des Kristalls wird Exziton genannt. Im idealen Kristall erhalten wir keine Lokalisierung. Das Exziton kann sich frei ausbreiten. Die Beweglichkeit des Exzitons ist durch zwei Beiträge bedingt:

a) Austauschwechselwirkung:

$$V_{nm} = \langle \phi_n^*(1)\, \phi_m^\circ(2) \left| \frac{e^2}{\underline{r}_1 - \underline{r}_2} \right| \phi_n^\circ(2)\, \phi_m^*(1) \rangle \tag{V.6}$$

Der Austausch der Energie von Molekül n zu Molekül m erfolgt durch folgenden gleichzeitigen Vorgang: Das Elektron (1) geht vom angeregten Zustand am Molekül n zum angeregten Zustand am Molekül m über. Das Elektron (2) wechselt vom Grundzustand am Molekül m in den Grundzustand des Molekül n. Dies bedeutet einen Übergang der Anregungsenergie (Exziton) vom Molekül n zum Molekül m.

b) Coulombwechselwirkung:

$$V_{nm} = \langle \phi_n^*(1)\, \phi_m^\circ(2) \left| \frac{e^2}{\underline{r}_1 - \underline{r}_2} \right| \phi_n^\circ(1)\, \phi_m^*(2) \rangle \tag{V.7}$$

In diesem Fall geht das Elektron (1) am Molekül n vom

Grundzustand in den angeregten Zustand über, während gleichzeitig am Molekül m das Elektron (2) vom angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht. Auch in diesem Fall ist also das Exziton von Molekül n zum Molekül m gewandert. Dies geschieht ohne Materietransport.

Die Austauschwechselwirkung hängt von der Überlappung der Wellenfunktionen Φ_m und Φ_n ab. Die Reichweite ist wegen der Abnahme des Überlapps mit dem Abstand der Moleküle nur auf nächste Nachbarn beschränkt. Da der Übergang eines angeregten Triplettzustandes in den Grundzustand Spin-verboten ist, stellt die Austauschwechselwirkung den wichtigsten Wechselwirkungsterm für Triplettexzitonen dar.

Der Coulombwechselwirkungsterm entspricht dem direkten Dipolübergang von Molekül zu Molekül und läßt auch größere Abstände der Moleküle zu. Über den Wechselwirkungsterm $V_{n\,m}$ wird die Beweglichkeit der Exzitonen ermöglicht.

Bei der bisherigen - idealisierten - Beschreibung der Exzitonen ermöglicht der Bloch-Ansatz die freie Bewegung der Exzitonen im Kristall in Form einer kohärenten (Bloch-)Welle. Im realen Gitter führen die Gitterbausteine (Moleküle) Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Diese lassen sich auch als Phononen im Teilchenbild beschreiben. Mit steigender Temperatur werden die Phononenzustände aufgefüllt. Die Elektron-Phonon-Kopplung stört die kohärente Ausbreitung der Bloch-Welle; die Bewegung erfolgt nur noch teilweise kohärent oder im Extremfall bei starker Kopplung völlig inkohärent. Das Exziton "hüpft" dann statistisch von Molekül zu Molekül.

Eine experimentelle Methode zur Beobachtung der Energieübertragung ist der Einbau von "ähnlichen" Fremdmolekülen in den Molekülkristall. Diese geeigneten Fremdmoleküle haben ihren ersten elektronischen Anregungszustand unterhalb des S_1-Exzitonenbandes des Kristalls. Man bezeichnet den

Kristall als Wirt (H=Host) und die Fremdmoleküle als Gast (G). Die Gastmoleküle wirken als Exzitonenfallen. Die Anregungsenergie, die durch den Kristall wandert, trifft auf ein Gastmolekül, wird eingefangen und als Gastfluoreszenz wieder abgestrahlt (sensibilisierte Fluoreszenz). Damit ist der Energieübertragungsprozeß unterbrochen und man kann durch Variation der Dichte der Fremdmoleküle die Zeit bis zum Einfang varieren.
Betrachtet man nun das Zeitverhalten der Fluoreszenz von Gast und gestörtem Wirt, so hofft man daraus Aufschlüsse über den eigentlichen Übertragungsprozess innerhalb des Wirtes zu erhalten.

Dabei muß man sich aber vergegenwärtigen, daß diese Energieübertragung in zwei Schritten abläuft:

- Bewegung des Exzitons im Wirtskristall (Motion)
- Einfang des Exzitons durch das Gastmolekül (Capture)

Die Energieübertragungsrate hängt mit der Bandstruktur und der Elektron-Phonon-Kopplung im Wirt zusammen. Außerdem spielt die Energierelaxation beim Einfang des Exzitons eine große Rolle. Hinzu kommt noch die Änderung der Bandstruktur des Wirtes zumindest in der Nähe des Gastes durch den Gast selbst (Einfangstrichter). Die Verhältnisse im Kristall sind also sehr kompliziert.

Trotzdem kann man versuchen, die experimentellen Ergebnisse formal durch die folgenden einfachen Ratengleichungen zu beschreiben. Deren Lösung liefert dann den zeitlichen Verlauf der Wirts- und Gastfluoreszenz.

Als Veranschaulichung der Parameter des Modells möge die folgende Abbildung V.1 dienen.

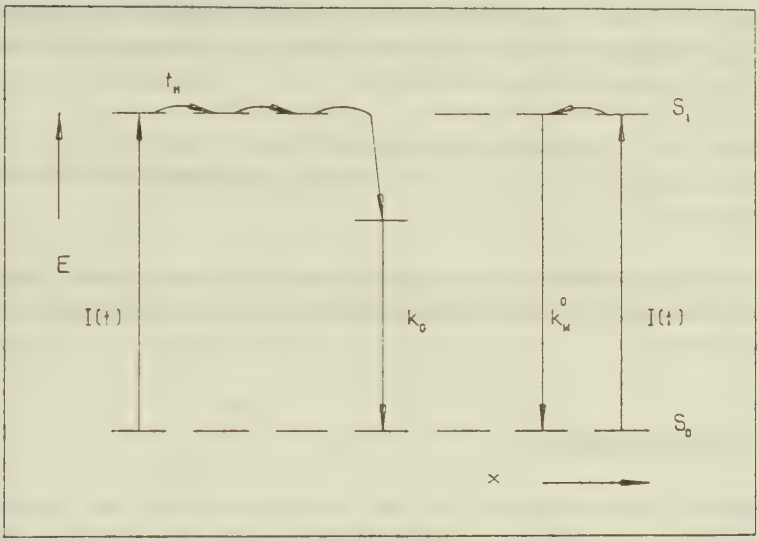


Abb. V.1: Phänomenologisches Ratengleichungsmodell

(V.8a) $$\dot{n}_H(t) = I(t) - k_H^0 n_H(t) - k_{HG}\, n_H(t)$$

(V.8b) $$\dot{n}_G(t) = k_{HG}\, n_H(t) - k_G\, n_G(t)$$

Dabei bedeuten:

$I(t)$	=	zeitliche Anregungsfunktion
$n_H(t)$	=	Anzahl der angeregten Wirtsmoleküle
$n_G(t)$	=	Anzahl der angeregten Gastmoleküle
k_H^0	=	Zerfallskonstante des reinen Wirtes (strahlend + strahlungslos)
k_G	=	Zerfallskonstante des Gastes
k_{HG}	=	Energieübertragungsrate

Die Besetzungszahlen sind der Fluoreszenzintensität direkt proportional. Damit kann die Energieübertragungsrate direkt experimentell aus der zeitlichen Entwicklung der Wirts- und Gastfluoreszenz bestimmt werden.

Der hier kurz angedeutete Weg zu einer Beschreibung des Experimentes geht von einem phänomenologischen Modell-Ansatz aus.

Auf welchem Wege kann man direkt aus der Theorie der Molekülkristalle zu einer Bewegungsgleichung für die Exzitonen gelangen?

V.2 Das GME-Modell

Perrin /30/ versuchte 1932 den Energietransport bei seinen Experimenten zur Fluoreszenz-Depolarisation zu erklären. Er machte einen Ansatz mit einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, wobei er scharfe Energieniveaus der Moleküle annahm. Den Transportmechanismus wollte er auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückführen, fand aber keine Übereinstimmung mit den Experimenten. Förster /11/ wollte 1948 seine Experimente zur Fluoreszenzlöschung in Lösungen auch mit der Dipol-Dipol Wechselwirkung erklären. Er nahm aber an, daß die Energienivaus durch den Einfluß eines Phononen-Bades verbreitert sind. Daher stellte er eine Mastergleichung mit Übergangsraten zwischen den Zuständen gemäß Fermis Goldener Regel auf und fand hervorragende Übereinstimmung mit den Experimenten. Schrödinger-Gleichung und Mastergleichung gelten in zwei Extremfällen der Exzitonenbewegung, die kohärent bzw. inkohärent genannt werden.

Um diese beiden Grenzfälle und die damit verbundenen Konsequenzen zu verdeutlichen, sei die Bewegung eines Exzitons in einem System mit genau zwei Lagen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ angenommen. Bei verschwindender Wechselwirkung zwischen diesen Plätzen seien die Energieniveaus beider Moleküle energe-

tisch gleich und scharf. Führt man nun ein Wechselwirkungs-Potential V ein, kann man die Schrödinger-Gleichung aufstellen, wobei $c_{1,2} = \langle 1,2|\psi(t)\rangle$ die Amplituden der Wellenfunktionen sind:

$$(V.9) \qquad i\hbar \frac{dc_{1,2}}{dt} = V \cdot c_{2,1}$$

Die Lösungen dieses Gleichungssystems oszillieren zeitlich, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Exziton zum Zeitpunkt t am Molekül 1 ist, läßt sich zu

$$(V.10) \qquad P_1(t) = c_1 \cdot c_1^* = \cos^2\left(\frac{V}{\hbar} t\right)$$

angeben. Diese Bewegung wird kohärent genannt.

Wenn die Energieniveaus nicht identisch sind, sondern z. B. statistisch fluktuieren, wird man eine Übergangsrate F zwischen den Lagen gemäß Fermis Goldener Regel proportional zu V^2 einführen und eine Mastergleichung direkt für die Wahrscheinlichkeitsamplituden aufstellen:

$$(V.11) \qquad \frac{dP_{1,2}}{dt} = F\left(P_{2,1} - P_{1,2}\right)$$

Die Lösung läßt sich auch leicht angeben:

$$(V.12) \qquad \bar{P}_{1,2}(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[1 \pm e^{-2Ft}\right]$$

Wenn das Exziton zum Zeitpunkt t=0 am Molekül 1 erzeugt wird, wird es sich nach hinreichend langer Zeit mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ½ an beiden Molekülen befinden.

Diese Art der Bewegung wird inkohärent genannt.

Diese Betrachtungsweise läßt sich auch relativ leicht auf eine unendliche lineare Kette von Molekülen erweitern und führt zu analogen Ergebnissen /17/.

Die physikalisch reale Situation liegt wahrscheinlich irgendwo zwischen diesen beiden Extremfällen und es wird nun eine einheitliche Beschreibung gesucht, die zumindest in der Lage ist, die beiden Modelle - kohärente und inkohärente Bewegung - als Extremfälle zu behandeln.

Dieses leistet die "Generalized Master Equation" (GME) /19/. Mit ihrer Hilfe läßt sich jede beliebige Bewegungsform zwischen völlig kohärent und völlig inkohärent beschreiben. Zur Herleitung wird hier das Verfahren von Zwanzig /39/ benutzt, das von Kenkre und Mitarbeitern /19,22/ modifiziert wurde und das besonders elegant zum Ziel führt. Ausgangspunkt für diese Betrachtungen ist die Gültigkeit der Liouville-Gleichung, die die quantentheoretische Dynamik eines Systems beschreibt.

$$\text{(V.13)} \quad \frac{d\hat{\varrho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{\varrho}(t)\right] + \left(\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t}\right) = \hat{O}$$

Dabei ist $\hat{\varrho}$ der Dichteoperator, $\hat{H}$ der Hamilton-Operator. Ab sofort wird, der Einfachheit halber in Anlehnung an die zugrunde liegende Literatur, $\hbar = 1$ gesetzt. Dies hat Auswirkungen bei Ableitung von Zahlenwerten aus derartigen Theoriebehandlungen!

Die Liouville-Gleichung geht im Schrödinger-Bild, in dem alle explizit zeitunabhängigen Operatoren ruhen, in die "von-Neuman-Gleichung" über:

$$\text{(V.14)} \qquad i\,\frac{d\hat{\varrho}(t)}{dt} = \left[\hat{H},\,\hat{\varrho}(t)\right]$$

Aus dieser Gleichung kann man exakt unter willkürlichen Bedingungen die Vorstufe zur GME ableiten, wobei der Hamilton-Operator H

$$\text{(V.15)} \qquad \hat{H} = H_0 + V$$

und ξ,μ Eigenzustände von H_0 sind.

$$\text{(V.16)} \qquad P_\xi = \langle \xi | \hat{\varrho} | \xi \rangle$$

P_ξ ist das Diagonalelement von $\hat{\varrho}$ in der Darstellung der Eigenzustände von H_0.

$$\text{(V.17)} \qquad \frac{dP_\xi(t)}{dt} = \int_0^t \sum_\mu \left[W_{\xi\mu}(t-t') P_\mu(t') - W_{\mu\xi}(t-t') P_\xi(t') \right] dt' + I_\xi(t)$$

$I_\xi(t)$ ist der Term, der die Anfangsbedingungen enthält. Die griechischen Buchstaben ξ und μ signalisieren, daß es sich um totale Systemzustände handelt. Die $W_{\xi\mu}(t)$ sind die Gedächtnisfunktionen. Über das Zeitverhalten dieser Funktionen können so entgegengesetzte Beschreibungen wie kohärent und inkohärent eingestellt werden. Ihre Form hängt von drei Parametern ab:

a) dem Hamilton-Operator des Exziton-Bad-Systems,
b) dem Anteil H_0 von H, über den summiert wird, um die Badvariablen auszuschalten und den Anteil V der Beeinflussung,
c) dem Ausmaß einer Vergröberung des Modells.

Der erste Schritt zur Vereinfachung führt über eine Vergröberung des Modells durch eine exakte Aussschaltung der Badvariablen, so daß die resultierenden Funktionen sich auf reine Exzitonenzustände beziehen, repräsentiert durch lateinische Buchstaben n und m. /17/

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \int_0^t \sum_n \left[W_{mn}(t-t') P_n(t') - W_{nm}(t-t') P_m(t') \right] dt' + I_m(t) \qquad (V.18)$$

Wie sehen nun solche Gedächtnisfunktionen W(t) aus? Betrachten wir die Approximation des Modells in der Form, daß wir schwache Wechselwirkung einführen. Dies führt dazu, daß die mikroskopischen Gedächtnisfunktionen oszillieren. Summieren wir nun über die mikroskopischen Gedächtnisfunktionen, so kann es sein, daß die resultierenden Gedächtnisfunktionen zeitlich zerfallen. Ist dieser Zerfall infinitesimal schnell - dies wird in der Literatur Markov-Prozeß genannt -, kann man für $W_{mn}(t)$ schreiben:

$$W_{mn}(t) = \delta(t) F_{mn} \qquad (V.19)$$

Die zugehörige Mastergleichung lautet dann

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \sum_n \left[F_{mn} P_n(t) - F_{nm} P_m(t) \right] \qquad (V.20)$$

Sie beschreibt eine inkohärente Bewegung der Exzitonen. Dies ist die makroskopische Mastergleichung für die Bewegung der Exzitonen und als "Pauli Master Equation" (PME) in der Literatur bekannt.

Beim Übergang von Gleichung (V.18) nach (V.20) ist der Term $I_m(t)$ verschwunden. Dieser Schritt wurde ausführlich von

Kenkre begründet. In /17/ zeigt er, daß der Term $I_H(t)$ exakt unter der Annahme verschwindet, daß die Anregungsenergie im Kristall entweder total lokalisiert oder total delokalisiert ist. Es ist also plausibel Gleichung (V.18) allgemein durch Gleichung (V.21) zu ersetzen. Diese Gleichung (V.21) nennt er die "Generalized Master Equation" (GME).

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \int_0^t \sum_n \left[W_{mn}(t-t') P_n(t') - W_{nm}(t-t') P_m(t') \right] dt' \qquad \text{(V.21)}$$

Diese Gleichung beschreibt die Bewegung der Exzitonen durch sogenannte Gedächtnisfunktionen W(t) und ist nicht zeitlokalisiert.

Zur Beschreibung der Verhältnisse in einem realen Kristall müssen wir berücksichtigen, daß Exzitonen durch strahlenden Zerfall mit der Zerfallszeit τ_H verloren gehen und addieren in (V.21) auf der linken Seite den Term

$$\frac{P_m(t)}{\tau_H} \qquad \text{(V.22)}$$

Wie kann man nun den Einfluß von Gastmolekülen in diese Theorie mit einbeziehen? Das einfachste Modell ist das "Senken"-Modell. Dabei wird angenommen, daß die Exzitonen mit einer konstanten Rate c eingefangen werden, immer wenn sie einen von einer Falle beeinflußten Wirtsplatz erreichen. Wir berücksichtigen dies, indem wir in (V.21) auf der rechten Seite den Term (V.23) addieren:

$$-c \sum_r{}' P_m(t) \delta_{m,r} \qquad \text{(V.23)}$$

Es sei an dieser Stelle betont, daß hierbei genau eine

Falle im Kristall angenommen wird und die gestrichene Summation über alle beeinflußten Gitterplätze geht. /18/

Die zu lösende Gleichung sieht nun folgendermaßen aus:

$$(V.24)\qquad \frac{dP_m(t)}{dt} + \frac{P_m(t)}{\tau_H} = \int_0^t \sum_n \left[W_{mn}(t-t')P_n(t') - W_{nm}(t-t')P_m(t') \right] dt' - c \sum_r{}' P_m(t)\delta_{mr}$$

Ein Lösungsweg für diese so modifizierte Gleichung (V.24) führt über die Methode der Green-Funktion, die jedoch nicht die Lösung direkt, sondern deren Laplace-Transformierte liefert.

Die Laplace-Transformation erleichtert die Lösung von Differentialgleichungen, da sie diese auf algebraische Gleichungen der Variablen ε transformiert. Die Laplace-Transformation $\Phi(\varepsilon)$ einer Funktion $\Phi(t)$ ist durch (V.25), deren Rücktransformation durch (V.26) definiert.

$$(V.25)\qquad \tilde{\Phi}(\varepsilon) = \int_0^\infty e^{-\varepsilon t}\, \Phi(t)\, dt$$

$$(V.26)\qquad \Phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \lim_{r\to\infty} \int_{\varepsilon-ir}^{\varepsilon+ir} e^{\varepsilon t}\, \tilde{\Phi}(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

Zur Unterscheidung werden alle transformierten Größen mit einer Tilde (˜) gekennzeichnet.

Man erhält als Lösung von (V.24) die Laplace-Transformierte der Größe $P_m(t)$, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Exziton zum Zeitpunkt t am Gitterplatz m befindet, wenn es zum Zeitpunkt t=0 am Gitterplatz 0 war.

(V.27) $$\tilde{P}_m(\varepsilon) = \sum_n \tilde{\Psi}_{mn}(\varepsilon) P_n(0) - c \cdot \sum_n \tilde{\Psi}_{mn}(\varepsilon) \sum_r{}' P_r(\varepsilon) \delta_{nr}$$

Der erste Term ist die Lösung der Gleichung für den Fall, daß keine Gastmoleküle vorhanden sind.

Die eingeführten Größen $\Psi_{m,n}(\varepsilon)$ sind die Laplace-Transformierten der sogenannten Propagatoren $\Psi_{m,n}(t)$. Diese geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Exziton zur Zeit t am Gitterplatz m ist, falls es zur Zeit t = 0 am Gitterplatz n war. Speziell bezeichnet man mit $\Psi_m(t)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Exziton am Gitterplatz m ist, falls es zur Zeit t = 0 am Gitterplatz 0 war, also $\Psi_m(t) = \Psi_{m,0}(t)$. Als Selbstpropagator bezeichnet man die Größe $\Psi_{m,m}(t) = \Psi_{0,0}(t) = \Psi_0(t)$, wobei das erste Gleichheitszeichen wegen der Äquivalenz aller Gitterplätze gilt.

Durch geeignete Umformungen /18/ erhält man für den Fall, daß eine einzige Falle bei r vorliegt:

(V.28) $$\tilde{P}_m(\varepsilon) = \tilde{\eta}_m(\varepsilon') - c \cdot \frac{\tilde{\Psi}_{m-r}(\varepsilon')\tilde{\eta}_r(\varepsilon')}{1 + c\tilde{\Psi}_0(\varepsilon')}$$, wobei

(V.29) $$\varepsilon' = \varepsilon + \frac{1}{\tau_H}$$ und

(V.30) $$\eta_m(t) = \sum_n \Psi_{m-n}(t) P_n(0)$$

Der Term $\eta_m(t)$ gibt die zeitliche Entwicklung der Exzitonen am Ort m an, wenn sie sich zum Zeitpunkt t=0 an den Orten n mit den Wahrscheinlichkeiten P_n befinden und keine Gastmoleküle die Bewegung der Exzitonen stören.

Eine Observable ist die Lumineszenzintensität, die propor-

tional zu n_H ist und sich somit aus den Einzelaufenthaltswahrscheinlichkeiten durch Summieren über alle Gitterplätze ergibt.

$$(V.31) \quad n_H(t) = \sum_m P_m(t)$$

Wir kennen mit (V.29) nur die Laplace-Transformierte der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und erhalten durch Summieren

$$(V.32) \quad \tilde{n}_H(\varepsilon) = \sum_m \tilde{P}_m(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon'}\left(1 - \frac{c \cdot \tilde{\eta}_r(\varepsilon')}{1 + c\,\tilde{\Psi}_0(\varepsilon')}\right)$$

die Laplace-Transformierte der Lumineszenzintensität.

Eine weitere Observable ist die Quantenausbeute Φ_H, die wir mit einer Eigenschaft der Laplace-Transformation

$$(V.33) \quad \Phi_H = \frac{1}{\tau_H}\int_0^t n_H(t)dt = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\tilde{n}_H(\varepsilon)}{\tau_H} = \lim_{\varepsilon' \to \frac{1}{\tau_H}} \frac{\tilde{n}_H(\varepsilon')}{\tau_H}$$

direkt aus der Theorie erhalten, ohne daß eine Rücktransformation erforderlich wird. Da nur strahlende Prozesse angenommen wurden, kann man das Ergebnis sofort angeben. Ansonsten müßte man noch die Quantenausbeute berücksichtigen!

$$(V.34) \quad \Phi_H = 1 - \frac{\tilde{\eta}_r\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}{\frac{1}{c} + \tilde{\Psi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Für das Gastmolekül kann man eine Gleichung aufstellen, wenn man annimmt, daß die gemäß (V.23) eingefangenen Exzitonen mit der Zerfallszeit τ_G strahlend zerfallen.

(V.35) $$\frac{dn_G(t)}{dt} + \frac{n_G(t)}{\tau_G} = c \cdot \sum_r{}' P_r(t)$$

Falls der Gast zum Zeitpunkt t = 0 nicht angeregt ist, erhält man analog zur Vorgehensweise beim Wirt einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß der Gast angeregt ist:

(V.36) $$\tilde{n}_G(\varepsilon) = \left[\frac{c}{\varepsilon' + \left[\frac{1}{\tau_G} - \frac{1}{\tau_H}\right]} \right] \left[\frac{\tilde{\eta}_r(\varepsilon')}{1 + c\,\tilde{\Psi}_0(\varepsilon')} \right]$$

und ebenfalls für die Quantenausbeute Φ_G. (V.37)

(V.37) $$\Phi_G = \frac{1}{\tau_G} \cdot \int_0^\infty n_G(t)\,dt = \frac{\tilde{\eta}_r\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}{\frac{1}{c} + \tilde{\Psi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Da ja keine anderen Zerfallsprozesse erlaubt worden sind, folgt:

(V.38) $$\Phi_H + \Phi_G = 1$$

Man kann andere Zerfallsprozesse berücksichtigen, indem man die Quantenausbeuten für Wirt und Gast noch mit dem jeweiligen Verhältnis aus absoluter Zerfallszeit τ und strahlender Zerfallszeit τ_0 (jeweils getrennt für Gast und Wirt) multipliziert. Alle anderen Ausdrücke bleiben erhalten.

Die Variable $\eta_r(1/\tau_B)$ berücksichtigt die Anfangsverteilung der Exzitonen. Welche Größen dafür einzusetzen sind, sei an zwei Beispielen erklärt.

Für den Fall einer homogenen Anregung sind alle Moleküle

gleich angeregt und

$$(V.39)\quad \tilde{\eta}_r\left(\frac{1}{\tau_H}\right) = \frac{\tau_H}{N}$$

zu setzen, wobei N die Anzahl der Gitterplätze angibt. Falls man den vom Gast beeinflußten Wirtsplatz allein anregt, haben wir

$$(V.40)\quad \tilde{\eta}_r\left(\frac{1}{\tau_H}\right) = \tilde{\psi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)$$

zu setzen. Bei den meisten Experimenten mit Licht wird der Kristall möglichst homogen angeregt und wir können unter Berücksichtigung von (V.39) die Quantenausbeute des Gastes angeben:

$$(V.41)\quad \Phi_G = \frac{\frac{1}{N}}{\frac{1}{c\cdot\tau_H} + \frac{1}{\tau_H}\cdot\tilde{\psi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Berücksichtigt man nun, daß nicht nur ein Gastmolekül, sondern entsprechend der Dotierung Z Gäste auf N Wirtsmoleküle entfallen, so ist beim Übergang zur realen Probe der Quotient 1/N durch

$$(V.42)\quad \varsigma = \frac{Z}{N}$$

zu ersetzen und damit gilt:

$$(V.43)\quad \Phi_G = \frac{\varsigma}{\frac{1}{c\cdot\tau_H} + \frac{1}{\tau_H}\,\tilde{\psi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Gleichung (V.43) gilt für jeden Kohärenzgrad. Wenn man den Kristall in kleine Teilvolumina zerlegt und annimmt, daß ein Exziton während seiner Lebensdauer τ_H nur maximal einen von einem Gast beeinflußten Gitterplatz im betrachteten Volumen erreichen kann, stellt Gleichung (V.43) auch eine gute Näherung für geringe Gastkonzentrationen, wie sie bei Naphthalin dotiert mit Anthrazen auftreten, dar.

Der Ausdruck (V.43) enthält zwei Anteile: den Bewegungsprozeß (Motion) und den Einfangprozeß (Capture), die gleichsam wie im elektrischen Analogon von Widerständen parallel geschaltet sind. Nach außen wird der langsamere der beiden Prozesse in Erscheinung treten. Im Extremfall erhalten wir für einfangbegrenzte Vorgänge

$$\text{(V.44)} \quad \Phi_G = \tau_H \cdot g \cdot c \qquad \text{für} \quad c \ll \frac{1}{\tilde{\varphi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Im anderen Fall mit langsamer Bewegung und schnellem Einfang erhalten wir

$$\text{(V.45)} \quad \Phi_G = \tau_H \cdot g \cdot \frac{1}{\tilde{\varphi}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}$$

Welche Bedeutung kommt diesem Bewegungsterm $\varphi_0(1/\tau_H)$ zu?

Da dieser von der Lebensdauer der Exzitonen abhängt, spielt diese Lebensdauer die Rolle einer Testzeit. Das Verhältnis dieser Lebensdauer zur Zerfallszeit der Gedächtnisfunktion bestimmt im wesentlichen, ob sich Kohärenzeffekte in Experimenten zur stationären sensibilisierten Lumineszenz bemerkbar machen. Wie schon oben angedeutet, wird aus der GME die PME, falls man lang genug wartet. Dann sind die Gedächtnisfunktionen zerfallen. Ob man lange genug warten kann, bestimmt die Zerfallszeit der Exzitonen. Ist die Lebensdauer der Exzitonen lang, erhalten wir die einfache

Mastergleichung. Jegliche Kohärenzeffekte werden ausgewaschen. In stationären Lumineszenz-Experimenten werden die bewegten Exzitonen in Zeiteinheiten, die der Lebensdauer der Exzitonen entsprechen, gesammelt und in Form von Photonen zum Detektor geleitet. Die GME-Theorie sagt meßbare Kohärenzeffekte voraus, falls diese Sammlung innerhalb der Bewegungszeit erfolgt. /17/

Berücksichtigt man noch die Rückentleerung der Fallen, so muß man eine effektive Einfangrate c_{eff} einführen.

$$(V.46) \quad c_{eff} = \frac{c}{1 + c' \cdot \tau_G}$$

wobei c' die Wiederbefreiungsrate angibt. Man erhält die Gleichung für die Quantenausbeute, indem man in (V.43) c durch c_{eff} ersetzt.

$$(V.47) \quad \boxed{\Phi_G = \frac{g}{\frac{1}{c_{eff} \cdot \tau_H} + \frac{1}{\tau_H} \tilde{\gamma}_0\left(\frac{1}{\tau_H}\right)}}$$

Dieses Senkenmodell ist einfach und leistet in den meisten Fällen gute Dienste, aber es gilt streng nur für eine Falle im Kristall oder zumindestens nur für so kleine Konzentrationen, daß die in Gleichung (V.43) gemachte lineare Überlagerung durch die Einführung der Größe g (V.41) gültig ist. Bei hochdotierten Kristallen sind jedoch so viele Fallen gleichzeitig eingebaut, daß diese lineare Superposition nicht mehr gerechtfertigt ist. Dieses berücksichtigt Kenkre für höhere Konzentrationen durch Einführung einer neuen Funktion $\nu_s(t)$ /16/:

$$(V.48) \quad \nu_s(t) = \sum_r{}' \gamma_{r-s}(t)$$

Dieses $\nu_s(t)$ ist die Gesamtwahrscheinlichkeit (im Wirt ohne Zerfallsprozesse und ohne Gastmoleküle), daß das Exziton sich in gastbeeinflußter Wirtsregion zum Zeitpunkt t befindet, falls es dort zum Zeitpunkt t=0 war. Die Gastmoleküle befinden sich auf verschiedenen Plätzen r und s. Der Propagator Ψ ist vom Abstand der Plätze r und s abhängig. Da die exakten Orte nicht angebbar sind - nur die Konzentration c ist meßbar - muß man durch Summation über alle Gastplätze zu einer Lösung gelangen.

Kenkre und Parris zeigen /20/, daß dieses $\nu_s(t)$ formal den Selbstpropagator $\Psi_0(t)$ in allen hergeleiteten Gleichungen ersetzt. Sie sagen, daß die ν-Funktion nicht nur bei hohen Gastkonzentrationen, sondern auch bei zeitaufgelösten Betrachtungen benötigt wird. Sie begründen dies damit, daß $\Psi_0(t)$ streng nur für eine Falle im Kristall hergeleitet wurde und für lange Zeiten und großes N - N ist die Anzahl der Wirtsmoleküle - gegen 1/N geht, also verschwindet. Wenn N' die Anzahl der Gastmoleküle ist, geht $\nu(t)$ gegen N'/N, welches gerade die Gastkonzentration c ist und nicht verschwindet.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese Lösungen zusammenhängen mit denen, die man aus den traditionell eingeführten Ratengleichungen:

$$\frac{dn_H(t)}{dt} + \frac{n_H(t)}{\tau_H} = -k_{HG}(t)\,n_H(t) + I(t) \qquad (V.49)$$

$$\frac{dn_G(t)}{dt} + \frac{n_G(t)}{\tau_G} = k_{HG}(t)\,n_H(t) \qquad (V.50)$$

gewinnt. $k(t)$ ist die sogenannte Energieübertragungsrate, $I(t)$ beschreibt die Erzeugung von Exzitonen durch Licht und kann je nachdem z. B. konstante Anregung oder einen (idealerweise δ-förmigen) Lichtpuls beschreiben.

Die Energieübertragungsrate k(t) ist im allgemeinen zeitabhängig, wobei diese Zeitabhängigkeit den speziellen Charakter des Bewegungs- und Einfangvorganges widerspiegelt. Am häufigsten wurde in der Literatur der Ansatz verwendet, wie er von Chandrasekhar /7/ und Smoluchowski /36/ für eine Exzitonen-Diffusionsgleichung angegeben wurde:

$$k(t) = 4\pi R D \left[1 + R\cdot\sqrt{\pi D t}\right]\cdot N_G \qquad \text{(V.51)}$$

Hierbei bedeutet D die Diffusionskonstante und R den "Einfangradius" des Gastmoleküls. Für Entfernungen r > R des Exzitons vom Gastmolekül wird hierbei ungestörte Exzitonendiffusion angenommen, für r < R soll sofortiger Einfang des Exzitons erfolgen.

Es sind noch zahlreiche andere Ansätze für k(t) versucht worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Eine Übersicht findet man bei Powell und Soos /34/. Vielmehr soll im folgenden gezeigt werden, wie k(t) aus der GME hergeleitet werden kann.

Formal erhält man k(t) aus der GME durch Einsetzen der Laplace-Invertierten von (V.32) in (V.52):

$$k(t) = -\frac{d}{dt}\left(\ln\{n_H(t)\}\right) - \frac{1}{\tau_H} \qquad \text{(V.52)}$$

Eine Erweiterung dieser Beschreibung wurde von Huber /15/ und von Kenkre /17/ vorgegeben, die der Energieübertragungsrate ein "Gedächtnis" zuschreibt, definiert durch die Erweiterung von (V.52) auf (V.53):

$$\text{(V.53)} \quad \frac{dn_H(t)}{dt} + \frac{n_H(t)}{\tau_H} = -\int_0^t k_m(t-t')\, n_H(t')\, dt'$$

Gleichung (V.53) kann wiederum durch Laplace-Transformation gelöst werden und liefert (V.54):

$$\text{(V.54)} \quad \tilde{k}_m(\varepsilon) = \frac{9 \cdot \varepsilon'}{\frac{\varepsilon'}{c} + \left[\varepsilon' \tilde{\nu}(\varepsilon') - 9\right]}$$

Aus stationären Experimenten hat Wolf /38/ eine stationäre Energieübertragungsrate k_s abgeleitet, die folgendermaßen definiert ist:

$$\text{(V.55)} \quad k_s = \frac{1}{\tau_H} \cdot \frac{\Phi_G}{\Phi_H}$$

Kenkre hat nun gezeigt /17/, daß die Anwendung dieser Vorschrift (V.55) auf die Quantenströme aus der GME-Theorie mit (V.38) und (V.43) die folgende Gleichung (V.56) für k_s ergibt:

$$\text{(V.56)} \quad k_s = \frac{1}{\tau_H} \cdot \left[\frac{9}{\frac{1}{c \cdot \tau_H} + \left[\frac{1}{\tau_H} \tilde{\nu}\left(\frac{1}{\tau_H}\right) - 9\right]}\right]$$

Dabei deutet schon die verwandte Schreibweise an, daß man Gleichung (V.56) aus der gedächtnisbehafteten Energieübertragungsrate (V.54) erhält, wenn man ε gegen $1/\tau_H$ gehen läßt. Dies ist aber gerade die Bedingung für einen Markov-Prozeß.

Die $\nu(t)$-Funktion stimmt für kurze Zeiten mit der $\Psi_0(t)$-Funktion überein, aber für lange Zeiten ergeben sich Abwei-

chungen. Kenkre und Parris haben in /20/ Berechnungen durchgeführt, die es gestatten, die gesuchten Observablen anzugeben. Dabei haben sie die Funktion $\nu(t)$ durch folgende Beziehung angenähert:

$$\nu(t) = g + (1-g)\, e^{-\Gamma t} \tag{V.57}$$

Dabei ist Γ ein Maß für die Bewegungsrate. Diese Funktion wurde nicht nur gewählt, weil Vergleiche mit exakten Rechnungen unter der Annahme von zufälliger Fallenanordnung zeigen, daß es eine gute Näherung ist, sondern auch, weil diese Funktion die analytische Laplace-Rücktransformation der gesuchten Funktionen gestattet.

Dabei ergibt sich für die Laplace-Transformation dieser ν-Funktion (V.57)

$$\tilde{\nu}(\varepsilon) = \frac{g}{\varepsilon} + \frac{1-g}{\varepsilon+\Gamma} \tag{V.58}$$

für die Quantenausbeute

$$\phi_G = \frac{g}{\frac{1}{c\tau_H} + \frac{1+\Gamma\tau_H g}{1+\Gamma\tau_H}} \tag{V.59}$$

für die statische Energieübertragungsrate

$$k_S = \frac{\frac{1}{\tau_H}\cdot g}{\frac{1}{c\tau_H} + \frac{1-g}{1+\Gamma\tau_H}} \tag{V.60}$$

für die zeitliche Entwicklung der Wirtsfluoreszenz

$$(V.61) \quad n_H(t) = e^{-\left[\frac{1}{\tau_H} + \Theta\right]t} \left[ch(\Omega t) + \frac{\Theta - c\varrho}{\Omega} sh(\Omega t) \right]$$

und für die zeitliche Entwicklung der Gastfluoreszenz

$$(V.62) \quad n_G(t) = \frac{c\varrho(\Theta'+\delta)}{\Theta'^2 - \Omega^2} \cdot e^{-\frac{1}{\tau_G}t} \left\{ 1 - e^{-\Theta' t} \left[ch(\Omega t) + \frac{\Theta'\delta + \Omega^2}{(\Theta'+\delta)\Omega} sh(\Omega t) \right] \right\}$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

$$(V.63) \quad \Theta = \frac{\Gamma + c}{2} \quad , \qquad \delta = \frac{\Gamma - c}{2}$$

$$\Theta' = \Theta + \left[\frac{1}{\tau_H} - \frac{1}{\tau_G} \right] , \qquad \Omega = \sqrt{\Theta^2 - \Gamma c \varrho}$$

Für die folgenden Abbildungen wurden in Formeln (V.61) und (V.62) die für das System Naphthalin-Anthrazen zu erwartenden Werte eingesetzt und den Verlauf der Funktion $n_H(t)$ bzw. $n_G(t)$ als Funktion der mit der Wirtslebensdauer normierten Zeit aufgetragen. Für $\Gamma \cdot \tau_H$ hat man nach /21/ einen Wert größer gleich 10^5 einzusetzen. Da bei diesem System die Energieübertragungsrate bewegungsbegrenzt sein soll /21/, wurde für $c \cdot \tau_H$ der Wert $9 \cdot 10^4$ eingesetzt. Der Parameter an der Kurve ist die Konzentration ϱ, die zwischen 10^{-7} und 10^{-3} variiert wurde. Die Kurven für die Gastfluoreszenz wurden, da die Amplituden zu unterschiedlich waren, einzeln normiert und gemeinsam in ein Bild gezeichnet. (Abb. V.2)

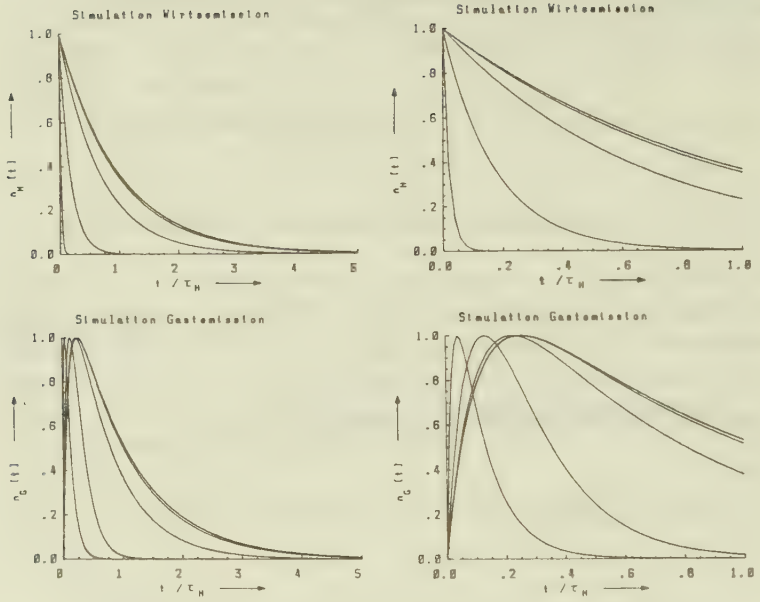


Abb. V.2: Simulation der Fluoreszenzkurven für Wirt und Gast in unterschiedlicher Auflösung. Der Parameter an den Kurven ist die Konzentration ϱ, die zwischen 10^{-7} und 10^{-3} variiert wurde (Alle Einzelkurven wurden auf ihr Maximum normiert)

Dadurch erhält man ein Gefühl für die erwarteten Observablen im Rahmen der GME-Theorie!

Im folgenden soll die Gleichwertigkeit dieser Lösungen mit denen des Ratengleichungssystems:

$$\text{(V.64)} \qquad \frac{dn_H(t)}{dt} + \frac{n_H(t)}{\tau_H} = -k\, n_H(t)$$

$$\text{(V.65)} \qquad \frac{dn_G(t)}{dt} + \frac{n_G(t)}{\tau_G} = k\, n_H(t)$$

gezeigt werden. Die Lösung der Ratengleichungen führt auf rein exponentielle Zerfälle für Wirts- und Gastfluoreszenz, falls k zeitunabhängig ist. Davon abweichende Meßergebnisse /33/ haben zur Annahme einer zeitabhängigen Energieübertragungsrate k(t) geführt, die experimentell durch

$$k(t) = -\frac{1}{n_H(t)} \cdot \frac{dn_H(t)}{dt} - \frac{1}{\tau_H} \qquad (V.66)$$

im Prinzip ermittelt werden kann. Über die so ermittelten Werte von k(t) werden in der Literatur sehr unterschiedliche Resultate berichtet. Während die meisten Autoren experimentell keine Zeitabhängigkeit von k feststellen konnten, berichten Powell und Mitarbeiter /34/ sowie Auweter et al. /3/ über beobachtete Zeitabhängigkeiten. Allerdings lieferte die Interpretation der Daten von Auweter et al. so große physikalische Unstimmigkeiten, so daß schon von dem Autor ein "experimenteller Kunstfehler" vermutet werden mußte.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie man k(t) anhand der GME berechnen kann. Wir gegen aus von dem von Kenkre eingeführten "3-Zustand-System", das auf die Interpretationsversuche der Experimente von Auweter et al. und Braun et al. zurückgeht.

Dazu teilt man den Kristall gedanklich in 3 Regionen ein:

Die Exzitonen bewegen sich mit einer Bewegungsrate M von Gebieten ohne Einfluß von Fallen zu solchen mit Einfluß, und werden am Ort der Fallen mit der Einfangrate C eingefangen. Man kann nun Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß das Exziton weit weg von der Falle ist (n_H^d), daß es in die Nähe einer Falle gekommen ist (n_H^a) und daß es am Gastmolekül eingefangen wurde (n_c). Man kann dieses einfache Modell noch um eine Rate L erweitern, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich Exzitonen wieder entfernen von Gebieten mit Einfluß der Fallen zu solchen ohne Einfluß der

Fallen. Die zugehörigen Ratengleichungen lauten dann:

$$\text{(V.67)} \quad \frac{dn_H^d}{dt} + \frac{n_H^d}{\tau_H} = L n_H^n - M n_H^d$$

$$\text{(V.68)} \quad \frac{dn_H^n}{dt} + \frac{n_H^n}{\tau_H} = M n_H^d - L n_H^n - C n_H^n$$

$$\text{(V.69)} \quad \frac{dn_G}{dt} + \frac{n_G}{\tau_G} = C n_H^n$$

Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems läßt sich für die Anfangsbedingung

$$\text{(V.70)} \quad n_G(0) = 0$$

wie folgt angeben:

$$\text{(V.71)} \quad \frac{n_H^d(t)}{n_H^d(0)} = e^{-\left(\frac{1}{\tau_H} + \frac{C}{2} + \frac{M+L}{2}\right)t} \left\{ ch(\omega t) + \frac{M \frac{n_H^n(0)}{n_H^d(0)} + \frac{1}{2}(L-M+C)}{\omega} sh(\omega t) \right\}$$

$$\text{(V.72)} \quad \frac{n_H^n(t)}{n_H^n(0)} = e^{-\left(\frac{1}{\tau_H} + \frac{C}{2} + \frac{M+L}{2}\right)t} \left\{ ch(\omega t) + \frac{L \frac{n_H^d(0)}{n_H^n(0)} + \frac{1}{2}(M-L-C)}{\omega} sh(\omega t) \right\}$$

(V.73) $$\frac{n_G(t)}{n_H(0)} = \frac{C\cdot P(\vartheta'+\Delta)}{\vartheta'^2-\omega^2}\left[e^{-\frac{1}{\tau_G}t}\left\{1-e^{-\vartheta' t}\left[ch(\omega t)+\frac{\vartheta'\Delta+\omega^2}{(\vartheta'+\Delta)\omega}sh(\omega t)\right]\right\}\right]$$

mit den Abkürzungen:

(V.74) $$P=\frac{n_H^n(0)}{n_H(0)} \quad ; \quad \vartheta=\frac{1}{2}(M+L+C) \; ; \quad \vartheta'=\vartheta+\left[\frac{1}{\tau_H}-\frac{1}{\tau_G}\right]$$

$$n_H(0)=n_H^n(0)+n_H^d(0) \; ; \quad \Delta=\frac{1}{2}\left[M\left(\frac{2}{P}-1\right)-L-C\right]$$

$$\omega=\sqrt{\vartheta^2-LC}$$

Da man im allgemeinen im Experiment spektral nicht zwischen $n_B{}^n(t)$ und $n_B{}^d(t)$ unterscheiden kann, muß man diese addieren und erhält dann für das Zeitverhalten der Wirtsfluoreszenz $n_B(t)$:

(V.75) $$\frac{n_H(t)}{n_H(0)}=e^{-\left(\frac{1}{\tau_H}+\vartheta\right)t}\left[ch(\omega t)+\frac{\vartheta-CP}{\omega}sh(\omega t)\right]$$

Ein Vergleich von (V.73) und (V.75) mit (V.62) und (V.63), den Lösungen der GME-Theorie mit dem approximierten $\nu(t)$ (V.57), zeigt eine vollkommene Übereinstimmung, wenn man

(V.76) $$M=L=2\Gamma \; ; \quad C=c \; ; \quad P=\frac{1}{2}=g$$

setzt. Beide Wege führen zu einem qualitativ gleichen Ergebnis.

Mit (V.53) kann man nun aus (V.75) die zeitabhängige Energieübertragungsrate k(t) errechnen:

$$k(t) = \vartheta - \omega \cdot \frac{sh(\omega t) + K ch(\omega t)}{ch(\omega t) + K sh(\omega t)} \qquad \text{(V.77)}$$

mit

$$K = \frac{\vartheta - cP}{\omega} \qquad \text{(V.78)}$$

Die hier abgeleitete Betrachtung zeigt, daß die Kardinalfrage: "Ist die Energieübertragungsrate zeitabhängig?" und die daraus resultierende Konsequenz: "Welches Modell gilt für die Energieübertragung in Molekülkristallen?" sich sehr leicht beantworten läßt. Die Energieübertragungsrate ist immer zeitabhängig. Es hängt aber vom System und der Fragestellung an das System, sprich den experimentellen Gegebenheiten, ab, ob die Zeitabhängigkeit gemessen werden kann.

VI Auswertung

VI.1 Stationäre Messungen

Zur Berechnung der konzentrationsunabhängigen Energieübertragungsrate benötigt man eine Angabe über die Konzentration der verwendeten Proben. Diese erhält man aus den stationären Spektren.

VI.1.1 Konzentrationsbestimmung

Bei allen stationären Messungen wurde das Quantenstromverhältnis Q_A/Q_N bei 4.2 K (Kap. III.2) und daraus gemäß Formel II.2 die Konzentration der jeweiligen Probe bestimmt. Ein Vergleich der Spektren in Abb. IV.1 zeigt, daß dieses Verfahren bei sehr hohen und bei sehr niedrigen Konzentrationen kritisch ist, da dann gerade eine der beiden Fluoreszenzsignale (Gast oder Wirt) im Untergrundrauschen verschwindet. Der ermittelte Integrationswert hängt dann stark davon ab, wie man die Nullinie in das Diagramm legt. Um die ermittelten Konzentrationen zu prüfen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Alle ermittelten Quantenstromverhältnisse wurden als Funktion der bei 4.2 K bestimmten Konzentration in ein Diagramm in einem doppelt logarithmischen Maßstab eingetragen (Abb. VI.1). Dabei sollten gemäß Formel II.1 für jede Temperatur die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, deren Steigung durch die Werte aus der Tabelle II.2 gegeben ist. Da die Konzentrationen mit den Meßwerten für T = 4.2 K ermittelt wurden, liegen diese Punkte per definitionem auf einer Geraden. Auch für die anderen Temperaturen lassen sich Geraden durch die Meßpunkte legen, wenn man von den Meßwerten für die höchste und diejenigen für die beiden niedrigsten Konzentrationen einmal absieht. Die Parameter der so ermittelten Geraden sind in der Tabelle VI.1 zusammengestellt.

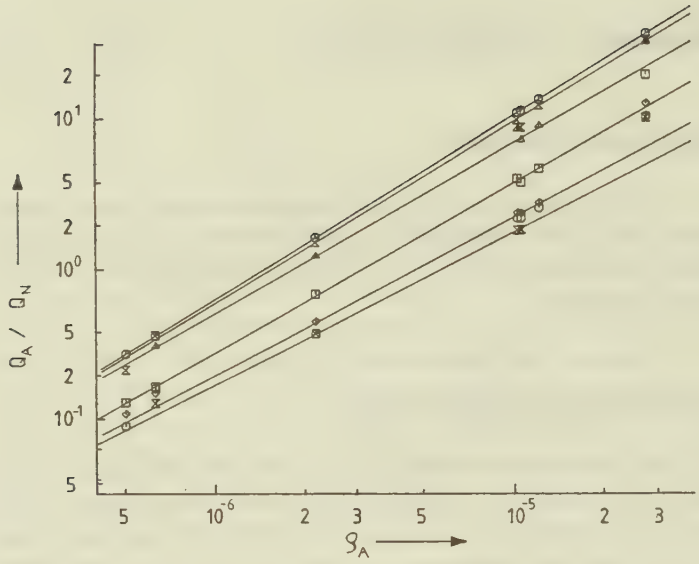


Abb. VI.1: **Auftragung der Quantenstromverhältnisse der Proben als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen. Die Geraden stellen die Ausgleichsgeraden für die Temperaturen 4.2 K, 10 K, 20 K, 40 K, 60 K und 100 K dar.**

Dabei ergibt sich eine Diskrepanz zu den früher von Hammer bestimmten Werten (siehe Tab. II.2), die man mit unterschiedlicher Auswertung - die Werte von Hammer wurden noch photographiert und anschließend densitometrisch ermittelt - und mit eventuell unterschiedlichen Integrationsgrenzen erklären muß. Für die weitere Auswertung wurden die Werte aus Tabelle VI.1 verwendet.

Wie kann man nun eine Abschätzung der Konzentration für die Proben geben, deren Quantenstromverhältnisse nicht auf den Geraden liegen?

T/K	p	K
4.2	1.20	$1.0 \cdot 10^{7}$
10	1.19	$7.9 \cdot 10^{6}$
20	1.13	$2.5 \cdot 10^{6}$
40	1.11	$2.3 \cdot 10^{5}$
60	1.04	$3.2 \cdot 10^{5}$
100	0.95	$1.0 \cdot 10^{5}$

Tab. VI.1: Konstanten der Konzentrationsbestimmung

Ein Vergleich der Spektren in Abb. IV.2 zeigt, daß zwar für 100 K die Teilspektren von Gast und Wirt eventuell überlappen können, aber dadurch, daß die Linien bei höherer Temperatur breiter sind, heben sich diese aus dem Untergrund stärker hervor. Das bedeutet, daß für die Konzentrationsbestimmung der drei Kristallproben, deren Meßwerte nicht alle auf den Geraden liegen, der Fehler geringer wird, wenn man die Konzentration bei 100 K bestimmt. Die Korrektur der Konzentration für diese Proben ergibt maximal den Faktor 2, so daß die in /3/ getroffene Aussage, daß die Konzentrationsbestimmung absolut nur bis auf einen Faktor 2 genau ist, bestätigt werden muß.

Alle Konzentrationen dieser Arbeit wurden auf diese Weise bestimmt; bei allen Angaben wurden die so korrigierten Werte verwendet.

VI.1.2 Energieübertragungsrate

Die stationären Spektren enthalten auch Information über die Energieübertragung. Da das Anregungslicht nur den Wirt anregt, gibt das Quantenstromverhältnis an, wieviel der eingestrahlten Energie bei einer bestimmten Temperatur dem Gast zugeführt wird. Wenn man die Rate k_B kennt, mit der der Wirt zerfällt, kann man direkt die Energieübertragungs-

rate k_{HG} angeben (VI.1) (vergleiche auch V.55):

$$\text{(VI.1)} \qquad \frac{Q_A}{Q_M} \cdot k_M = k_{HG}$$

Da die Temperaturabhängigkeit für alle Konzentrationen gleich aussieht, liegt es nahe, durch die ermittelte Konzentration zu dividieren, um so zu einer konzentrationsunabhängigen Energieübertragungsrate zu gelangen, im folgenden mit k_{HG}^0 bezeichnet (VI.2).

$$\text{(VI.2)} \qquad k_{HG}^0 = \frac{k_{HG}}{g_A}$$

Die so erhaltenen Werte kann man als Funktion der Temperatur auftragen (Abb. VI.2,3). Die Teilung der Achsen wurde bei Abb. VI.2 linear, bei Abb. VI.3 logarithmisch gewählt, da in der Literatur oft nur eine der beiden Darstellungen veröffentlicht wird.

Man sieht, daß für tiefe Temperaturen die Energieübertragungsrate nahezu konstant ist, wohingegen sie für Temperaturen größer als 10 K abnimmt. Diese Abnahme mit der Temperatur kann man in einem einfachen Modell der Energie der Phononen zuschreiben, die ermöglicht, daß schon in der Nähe des Gastes eingefangene Exzitonen wieder befreit werden. Die Abhängigkeit der thermischen Wiederbefreiungsrate k_{up} von der Temperatur T, der Fallentiefe ΔE und von der Besetzungsrate k_0 gibt Gleichung VI.3 /3/ an

$$\text{(VI.3)} \qquad k_{up} = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}$$

wobei k_B der Boltzmannfaktor ist.

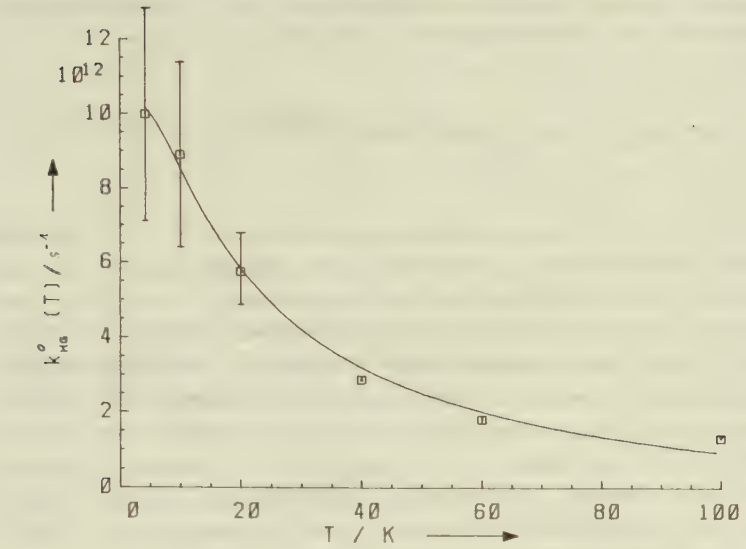


Abb. VI.2: Konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate als Funktion der Temperatur aus den stationären Messungen (Lineare Auftragung).

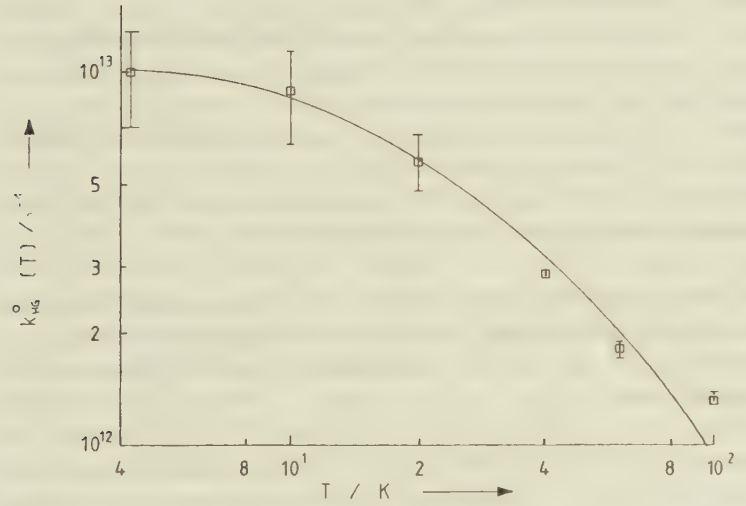


Abb. VI.3: Konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate als Funktion der Temperatur aus den stationären Messungen (Logarithmische Auftragung).

Daraus ergibt sich die Abhängigkeit der Energieübertragungsrate von der Temperatur T (VI.4)

$$(VI.4) \quad k_{HG}(T) = k_{HG}(0) \cdot \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \right\}$$

$k_{HG}(0)$ gibt die Energieübertragungsrate bei T = 0 K an und ist proportional zur Konzentration des Gastes bzw. zu der Anzahl der Störungen des Exzitonenbandes, die durch den Einbau eines Gastes hervorgerufen werden. Gleichung (VI.4) ist keine unmittelbare Folge aus (VI.3). Sie kann nur dadurch belegt werden, daß die Ratengleichungen mit (VI.3) numerisch gelöst werden und die erhaltenenen Lösungen mit dem durch den Ansatz (VI.4) erhaltenen Lösungen übereinstimmen. Braun /6/ hat dies für die Resultate von Auweter et al. durchgeführt und gesagt, daß der Ansatz (VI.4) durch den Erfolg gerechtfertigt ist.

Den temperaturabhängigen Energieübertragungsprozeß kann man sich nun so vorstellen, daß um den Gast herum gestörte Wirtsmoleküle mit abgesenkter Energie anzutreffen sind, deren Energieabsenkung zum Gastmolekül hin immer größer wird. Die Energieabsenkung jeder dieser Stufen beträgt gerade ΔE. Die Exzitonen können thermisch nur befreit werden, wenn sie nur eine Stufe abgesenkt sind. Diese erste Stufe wird im folgenden primäre Falle genannt. Hat ein Exziton einen Teil seiner Energie schon über mehrere solcher Stufen abgegeben, ist es relativ unwahrscheinlich, daß es durch Mehrphononenprozesse wieder befreit wird.

Gelingt es nun die Meßwerte mit (VI.4) anzupassen, kann man auch eine Aussage über die Fallentiefe dieser primären Fallen machen, aus der die Exzitonen thermisch wieder befreit werden können.

Die durchgezogene Kurve in Abb. VI.2,3 wurde mit einer monoexponentiellen Anpassung mit drei Parametern gewonnen:

(VI.5) $k^{o}_{HG}(T) = a_1 + a_2 \cdot e^{a_3 T^{-1}}$

Die gewonnenen Anpaßparameter lauten

(VI.6)
$$a_1 = 1.03 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$$
$$a_2 = -1.13 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$$
$$a_3 = -18.5 \cdot T$$

Aus den stationären Messungen kann man damit die konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate $k_{HG}{}^{0}(0)$ und die Fallentiefe der primären Fallen mit

(VI.7)
$$k^{o}_{HG}(0) = 1.08 \cdot 10^{13}\ s^{-1} \pm 6.5\ \%$$
$$\Delta E = 12.9\ cm^{-1} \pm 5\ \%$$

angeben.

VI.2 Zeitaufgelöste Messungen

VI.2.1 Vorbemerkungen

Die Auswertung der Meßdaten hat gezeigt, daß alle Meßdaten, bei denen keine Annihilation im Spiel war, durch Exponentialfunktionen anzupassen waren, wobei der Abfall der Wirtsfluoreszenz durch eine Exponentialfunktion und die Gastfluoreszenz durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen, eine für den Anstieg und eine für den Abfall, beschrieben werden konnte. Die dabei ermittelten Abfallszeiten für Wirt und Gast stimmen in den meisten Fällen auf wenige Prozent genau überein.

Wellenlängenabhängige Messungen zeigen - soweit durchgeführt - keine Abhängigkeit der Abfallszeiten von der Wellenlänge. Der Einfluß der Reabsorption konnte, da alle Messungen bei Temperaturen ≤ 150 K durchgeführt wurden, vernachlässigt werden /2,14/. Auch die Lösung der einfachen phänomenologischen Ratengleichungen (V.64,65) führt auf Exponentialfunktionen. Für die Anfangsbedingungen

$$(VI.8) \quad n_H(0) = n_0 \quad ; \; n_G(0) = 0$$

lautet die Lösung der Ratengleichungen (V.64,65):

$$(VI.9) \quad n_H(t) = n_0 \cdot e^{-(k_H^\circ + k_{HG})t}$$

$$(VI.10) \quad n_G(t) = n_0 \frac{k_{HG}}{k_G - k_H^\circ - k_{HG}} \left(e^{-(k_H^\circ + k_{HG})t} - e^{-k_G t} \right)$$

Wählt man die Abkürzungen

$$(VI.11) \quad \tau_1 = \frac{1}{k_H^\circ + k_{HG}} \quad ; \quad \tau_2 = \frac{1}{k_G}$$

kann man feststellen:

Die Wirtsfluoreszenz klingt mit einer zusammengesetzten Abfallszeit τ_1 ab, die Gastfluoreszenz klingt mit der gleichen Zeitkonstante τ_1 ab und mit der kürzeren Zeit τ_2 an. Dieses einfache Ratenmodell gestattet es, die gewonnenen Meßkurven zu beschreiben.

VI.2.2 Energieübertragungsrate

Gleichung VI.11 kann man nun nach der Energieübertragungsrate k_{HG} auflösen. Dividiert man noch durch die Gastkonzentration c_A, erhält man einen Ausdruck für die konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate k_{HG}^0 aus den Ratengleichungen:

$$(VI.12)\quad k_{HG}^0 = \frac{1}{c_A} \cdot \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_H^0} \right)$$

wobei $1/\tau_H^0$ die reziproke Abfallszeit des reinen Wirtes ist.

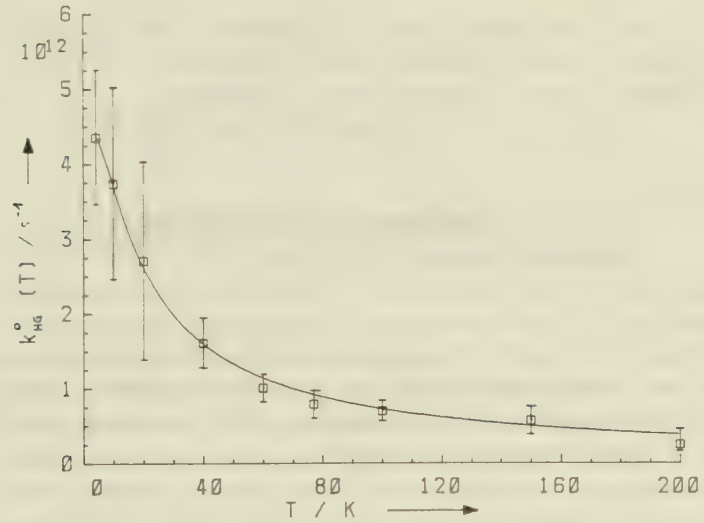


Abb. VI.4: Konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate als Funktion der Temperatur aus den zeitaufgelösten Messungen (Lineare Auftragung).

Die Werte für den reinen Wirtskristall sind in Tabelle IV.1 zusammengestellt. Berechnet man die Energieübertragungsrate nach (VI.12) und trägt die Ergebnisse als Funktion der

Temperatur auf, so erhält man Abb. VI.4,5. Da in der Literatur oft nur eine Darstellung veröffentlicht wird, sind in Abb. VI.4 die Achsen linear und in Abb. VI.5 logarithmisch geteilt.

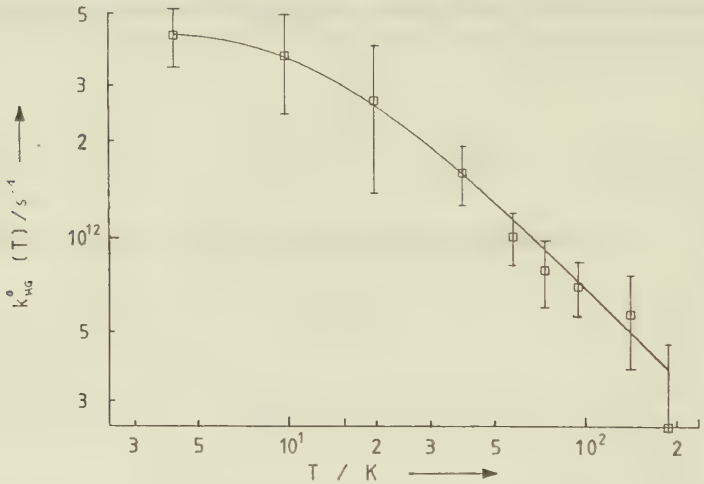


Abb. VI.5: Konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate als Funktion der Temperatur aus den zeitaufgelösten Messungen (Logarithmische Auftragung).

Ein Vergleich mit Abb. VI.2,3 zeigt große Ähnlichkeiten. Es liegt nun nahe, auch in diesem Fall die Meßpunkte durch eine Kurve der Form (VI.4) anzupassen. Eine Anpassung gemäß (VI.5) mit drei Parametern liefert:

$$a_1 = 4.43 \cdot 10^{12}\ s^{-1} = -a_2$$

(VI.13)

$$a_3 = -17.8 \cdot T$$

Aus dieser Anpassung kann man wiederum die Energieübertragungsrate für T = 0 K und somit die primäre Fallentiefe

bestimmen (VI.14):

$$k^{\circ}_{HG}(0) = 4.43 \cdot 10^{12}\ s^{-1} \pm 5\%$$

(VI.14)

$$\triangle E = 12.4\ cm^{-1} \pm 5\%$$

Die Energieübertragungsrate stimmt mit der aus der stationären Messung (VI.7) bis auf den Faktor 2, die primäre Fallentiefe sogar auf 5% genau überein. Bei der Energieübertragungsrate geht die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung voll ein, was sich auch in der Größe der Fehlerbalken in Abb. VI.4,5 bemerkbar macht.

Fazit: Die ermittelte Energieübertragungsrate und die ermittelte primäre Fallentiefe aus zwei unterschiedlichen Meßmethoden stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

VI.2.3 Intensitätsabhängige Messungen

Eine weitere Meßmethode zur Bestimmung der Energieübertragungsrate stellen Annihilationsmessungen dar. Dabei wird im Kristall eine so hohe Anregungsdichte erzeugt, daß die Exzitonen während ihrer natürlichen Lebensdauer miteinander wechselwirken. Die möglichen Wechselwirkungen sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Als Ergebnis dieser Wechselwirkung mißt man eine verkürzte Lebensdauer der Exzitonen, da die wechselwirkenden Exzitonen dem Emissionsprozeß verloren gehen. Im System Naphthalin dotiert mit Anthrazen sind solche Messungen mit Zwei-Photonen-Anregung schwierig durchzuführen, da bei diesen hohen Anregungsdichten der Kristall zerstört wird (vergleiche IV.3). Diese Messungen können lediglich zu einer Überprüfung der Anregungsbedingungen dienen. Sie können Auskunft darüber geben, ab wann man mit Annihilationseffekten rechnen muß.

Man kann auch im Fall von Annihilation von einem phänomenologischen Modell ausgehen, indem man die Annihilation als zusätzlichen Zerfallskanal bei der Aufstellung von Ratengleichungen berücksichtigt. Diese Zerfall ist proportional dem Quadrat der Exzitonenzerfallsrate n_H (VI.15).

$$\dot{n}_H(t) = n_H(0) - k_H^0 n_H(t) - \gamma_{ss} \cdot n_H^2(t) \qquad \text{(VI.15)}$$

γ_{ss} ist der Annihilationskoeffizient. Die Lösung der Differentialgleichung für δ-förmige Anregung läßt sich auch angeben /2/:

$$n_H(t) = \frac{n_0 \cdot e^{-k_H^0 t}}{\left(\gamma_{ss} \frac{n_0}{k_H^0}\right)\left[1 - e^{-k_H^0 t}\right] + 1} \qquad \text{(VI.16)}$$

Die Form dieser Lösung wird noch deutlicher, wenn man VI.16 noch umformt zu VI.17:

$$\frac{n_0}{n_H(t)} = \left[\gamma_{ss} \frac{n_0}{k_H^0} + 1\right] \cdot e^{k_H^0 t} - \gamma_{ss} \frac{n_0}{k_H^0} \qquad \text{(VI.17)}$$

Trägt man nun $n_0/n_H(t)$ als Funktion von $\exp(k_H^0(t))$ auf, so erwartet man eine Gerade der Form $y = mx + b$, mit

$$m = \gamma_{ss} \frac{n_0}{k_H^0} + 1$$
$$b = -\gamma_{ss} \frac{n_0}{k_H^0} \qquad \text{(VI.18)}$$

Zur Bestimmung des Annihilationskoeffizienten γ_{ss} benötigt man genaue Kenntnis der Exzitonendichte n_0 im Kristall. Diese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden, da die apparativen Voraussetzungen fehlen. Aber bei der

speziellen Form von m und b muß für diese Auftragung gelten:

(VI.19) $m = 1 - b$

und bei bekanntem Annihilationskoeffizient aus /3/ läßt sich eine Abschätzung über die maximal erreichte Exzitonendichte machen.

Auweter hat diese Annihilationsmessungen mit Ein-Photonen-Anregung durchgeführt. Er stellte fest, daß der Annihilationskoeffizient nahezu temperaturunabhängig ist und den Wert

(VI.20) $\gamma_{ss} = 5.5 \cdot 10^{-11}\ cm^{-3} s^{-1}$

hat. Abb. VI.6 zeigt reines Naphthalin in der Auftragung (VI.17). Der Laserstrahl ist maximal fokussiert, die Temperatur beträgt 60 K und die zugrunde gelegte Wirtsfluoreszenzzeit ist τ_B^0 = 128 ns. Die Auswertung aller Annihilationsmessungen hat gezeigt, daß die Bedingung (VI.19) stets erfüllt ist. Es zeigt sich aber, daß der Fokussierungsbereich, in dem Annihilation auftritt, sehr eng ist. Bei einer Verschiebung der Linse um 3 mm aus der Brennebene verschwindet die Annihilation. Der Kristall wird trotzdem in kurzer Zeit partiell zerstört.

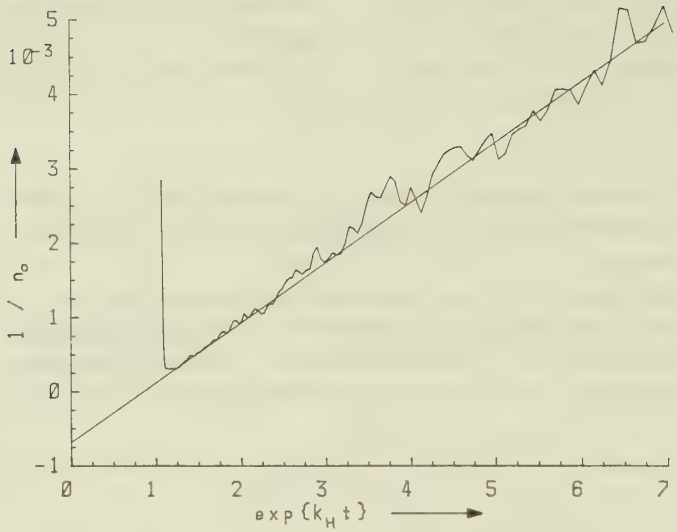


Abb. VI.6: Auftragung der reziproken Wirtsfluoreszenz für 60 K als Funktion von exp{$k_H \cdot t$} (maximal fokussiert)

Aus der Auftragung kann nun Steigung und Ordinatenabschnitt bestimmt werden. Daraus kann man mit (VI.19,20) die erreichte Photonendichte im Kristall errechnen. Bei einer Energie des Lasers von 17 µJ sind bei einer Wellenlänge von 604 nm $5 \cdot 10^{13}$ Photonen im Schuß. Da zur Erzeugung eines Exzitons 2 Photonen benötigt werden, kann man in einem Schuß maximal $2.5 \cdot 10^{13}$ Exzitonen im Kristall erzeugen. Die aus den Annihilationsbeobachtungen höchste erreichbare Exzitonendichte betrug

(VI.21) $n_0 = 3.24 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$

Daraus kann man die Größe des Brennflecks im Kristall unter der unrealistischen Annahme einer homogenen Ausleuchtung des Brennflecks abschätzen. Der Laserstrahl müßte auf ein

Volumen V_{Spot} von

(VI.22) $V_{Spot} = 7.7 \cdot 10^{-5}\ cm^3$

fokussiert worden sein, das entspricht einem Würfel mit der Kantenlänge von 0.5 mm oder einer Kreisscheibe mit einem Durchmesser von 0.18 mm^2 und einer Höhe von 0.5 mm. Dies sind Werte, die mit einer Linse von f = 150 mm durchaus erreichbar scheinen.

Einflüsse der Annihilation konnten bis zu einer kritischen Exzitonendichte $n_0{}^c$ von

(VI.23) $n_0^c = 4.0 \cdot 10^{16}\ cm^{-3}$

festgestellt werden. Bei einer noch stärkeren Defokussierung geht bei analoger Auftragung wie in (Abb. VI.6) die Gerade durch den Ursprung. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Wahrscheinlichkeit für Annihilation sehr gering ist. Auweter hat bei seinen Annihilationsmessungen mit UV-Anregung festgestellt, daß die kritische Exzitonendichte $n_0{}^c$ bei

(VI.24) $n_0^c = 4.5 \cdot 10^{16}\ cm^{-3}$ liegt.

Fazit: Auch bei Zwei-Photonen-Anregung kann man in den Bereich von Exzitonen-Annihilation kommen.

Bei den Messungen, die zur Auswertung herangezogen wurden, war der Laserstrahl stets stark defokussiert. Die Exzitonendichten lagen weit unter dem kritischen Wert. Trotzdem konnte nicht immer verhindert werden, daß der Kristall im

fokussierten Laserstrahl partiell zerstört wurde.

VI.3 Vergleich der Messungen mit der GME-Theorie

Kenkre und Parris liefern aus ihrer Theorie Ausdrücke für den zeitlichen Verlauf von Wirts- und Gastfluoreszenz (V.61,62). Diese Formeln enthalten drei Anpaßparameter an das Experiment: die Konzentration ϱ der Gastmoleküle im Kristall, die Bewegungsrate Γ der Exzitonen im Kristall und die Einfangrate c der Exzitonen am Gastmolekül. Die gewählte Darstellung ist sehr kompakt. Sie enthält neben Normierungsfaktoren reine Exponentialfunktionen und die hyperbolischen Winkelfunktionen, die bekanntlich auch aus der Summe von Exponentialfunktionen bestehen (VI.25).

$$\mathrm{sh}(\omega t) = \frac{1}{2}\left(e^{\omega t} - e^{-\omega t}\right)$$

(VI.25)

$$\mathrm{ch}(\omega t) = \frac{1}{2}\left(e^{\omega t} + e^{-\omega t}\right)$$

Für die hier einzusetzenden Parameter hat die numerische Auswertung der hyperbolischen Winkelfunktionen gezeigt, daß die Exponentialfunktion mit dem negativen Argument immer durch Null zu approximieren ist. Dadurch muß man in den Ausdrücken jede hyperbolische Winkelfunktion durch eine Exponentialfunktion ersetzen.

Der Vorfaktor vor dem Sinushyperbolicus liegt in der Nähe von 1, Ω liegt in der Größenordnung von Θ.

Wenn man die Bewegungsrate in Naphthalin T = 100 K mit $10^3/\tau_R$ abschätzt /21/ und für die Konzentration ϱ einen realistischen Wert von 10^{-7} einsetzt, erhält man eine Änderung der Abfallszeit durch den Einfluß des Gastes nur, wenn man für die Einfangrate c eine Wert $\geq 0.9\cdot\Gamma$ veranschlagt. Das heißt, die Einfangrate c im System Naphthalin dotiert

mit Anthrazen liegt in der Größenordnung der Bewegungsrate Γ, da man einen Einfluß des Gastes bei Gastkonzentrationen von $\varrho_A \geq 10^{-7}$ mol_A/mol_N messen kann.

Um zu prüfen, ob auch die Konzentrationsabhängigkeit in den Gleichungen (V.61,62) realistisch ist, wurden Simulationskurven unterschiedlicher Konzentration und echte Meßkurven ähnlicher Konzentration in ein Diagramm gezeichnet, wobei die Meßkurven an die Simulationskurven durch eine Variation der Zeitachse - Wahl von τ_M - angepaßt wurden. Meßkurven und Simulationskurven kamen mit einer Wirtslebensdauer von $\tau_M = 100$ ns ± 3% zur Deckung (Abb. VI.7).

Die gemessene Lebensdauer für reines Naphthalin liegt für T = 100 K bei 125 ns ± 10%.

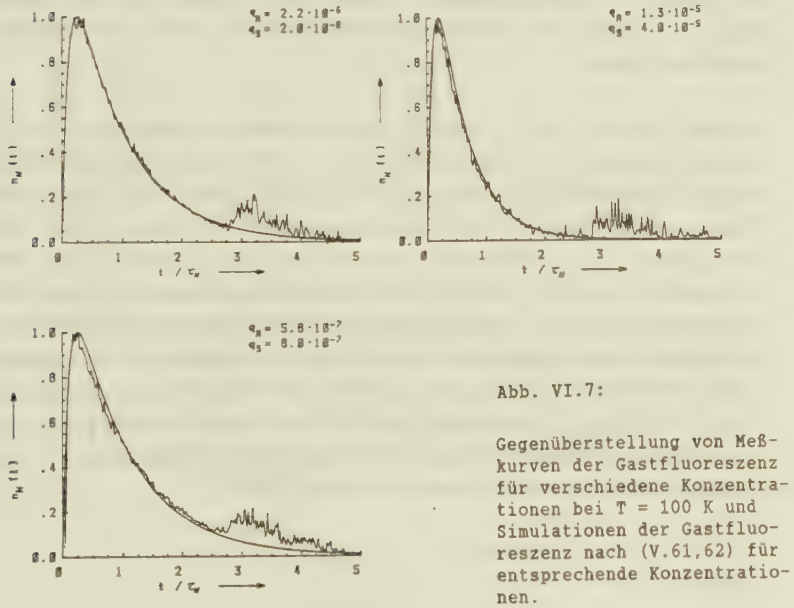


Abb. VI.7:

Gegenüberstellung von Meßkurven der Gastfluoreszenz für verschiedene Konzentrationen bei T = 100 K und Simulationen der Gastfluoreszenz nach (V.61,62) für entsprechende Konzentrationen.

Es zeigt sich, daß Simulation und Meßkurven auffallend gut übereinstimmen. Es sei noch einmal betont, daß keinerlei Anpassung außer der Normierung der Zeitachse vorgenommen wurde. Die Einfangrate c wurde zu $0.9 \cdot \Gamma$ gewählt, damit sich die Abfallszeit noch bei einer Konzentration von $e = 10^{-7}$ nennenswert ändert.

Die Abfallszeiten der Fluoreszenz sind nicht nur konzentrationsabhängig, sondern auch temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen ist die Änderung der Abfallszeit des Wirtes durch den Einfluß der Dotierung am geringsten. Aus diesem Grunde wurden für den Vergleich in Abb. VI.7 Kurven gewählt, die bei T = 100 K gemessen wurden. Das Modell (V.61,62) sieht keinerlei Temperaturabhängigkeit vor. Nimmt man nun das erweiterte 3-Zustand-System, dessen Lösung im allgemeinen Fall in (V.74,75) angegeben und dessen Äquivalenz mit (V.61,62) für den Fall $M = L = 2\Gamma$ gezeigt wurde, so steht mit dem Parameter L noch eine Größe zur Verfügung, mit der man eine Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz anpassen kann.

Kenkre zeigt /17/, daß die Energieübertragungsrate stets zeitabhängig ist. Gleichungen (V.77,78) geben an, wie diese Zeitabhängigkeit aussehen soll. Setzt man die Werte für Naphthalin dotiert mit Anthrazen ein, die schon bei der Simulation der zeitabhängigen Wirts- bzw. Gastfluoreszenz Verwendung fanden und zu guten Übereinstimmung mit dem Experiment führten, stellt man fest, daß die Zeitabhängigkeit der Energieübertragungsrate, wie vorhergesagt, nicht gemessen werden kann. Um eine Vorstellung über den qualitativen Verlauf einer zeitabhängigen Energieübertragungsrate zu erhalten, wurden folgende für das System Naphthalin - Anthrazen nicht zutreffende Werte eingesetzt.

$$K = 1.01 \;,\; 1.3 \;,\; 1.5 \;,\; 2.0 \qquad \text{(VI.26)}$$

$$\omega = 1 \quad ; \quad \nu = 2$$

Abb. VI.8 zeigt den Einfluß von K auf den zeitlichen Verlauf der Energieübertragungsrate. Im System Naphthalin - Anthrazen liegt K in der Größenordnung von 1 und damit wird die Energieübertragungsrate nicht meßbar zeitabhängig.

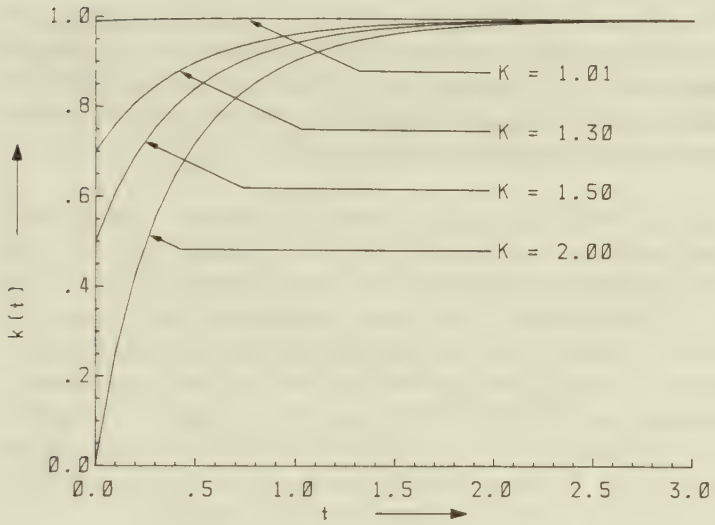


Abb. VI.8: Simulation der zeitabhängigen Energieübertragungsrate für verschiedene Werte von K. Die Größen wurden bewußt dimensionslos aufgetragen, da schon die Wahl der Parameter nicht den physikalischen Gegebenheiten entspricht. Das Diagramm soll eine Vorstellung davon vermitteln, wie der Verlauf der zeitabhängige Energieübertragungsrate nach Gleichung (V.77,78) aussehen müßte!

VII Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche zeitaufgelöste Messungen am Fluoreszenzspektrum des Systems Naphthalin dotiert mit Anthrazen bei tiefen Temperaturen mit Zwei-Photonen-Anregung durchgeführt.

Dabei hat sich gezeigt, daß die Wirtsfluoreszenz nach Anregung mit einem Laserblitz von etwa 3 ns Dauer monoexponentiell abfällt und daß der zeitliche Verlauf der Gastfluoreszenz durch Überlagerung eines exponentiellen Anstiegs und eines exponentiellen Abfalls für alle Temperaturen und Konzentrationen angepaßt werden kann.

Es wurden Kristalle aus derselben Zuchtserie untersucht, die bei Messungen von Auweter et al. verwendet wurden. In diesen Messungen war bei sehr kleinen Konzentrationen und tiefen Temperaturen ein nicht-exponentielles Verhalten beobachtet worden, von dem insbesondere die Konzentrationsabhängigkeit völlig unverständlich war, so daß schon damals experimentelle Effekte als Ursache dafür vermutet wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Beobachtungen nicht bestätigt; die Ursache für die Resultate von Auweter et al. konnten aber nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Kristalle bei hohen Anregungsdichten ihr Verhalten infolge von Exziton-Exziton-Annihilation so ändern, daß die Anpassung des Verlaufs der Fluoreszenz nicht mehr mit Exponentialfunktionen möglich ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Auweter trotz der auch in seiner Arbeit angewandten Zwei-Photonen-Anregung mit zu hohen Anregungsdichten gearbeitet hat.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit sowohl der statischen als auch der zeitaufgelösten Messungen liefert übereinstimmend eine primäre Fallentiefe ΔE von 12 cm^{-1} ± 5% und eine konzentrationsunabhängige Energieübertragungsrate k_{EG}^{0} von $7 \cdot 10^{12}$ s^{-1} ± 50% in weitgehender Übereinstimmung

mit den von Auweter berechneten Daten.

Ein Vergleich der Messungen mit der Theorie von Kenkre, der die Energieübertragung mit der Methode der "Generalized Master Equation" behandelt, zeigt gute Übereinstimmungen.

Anpassungsversuche von theoretischen Kurven an die experimentell beobachteten Zeitverläufe liefern die Aussage, daß bei Temperaturen von T = 100 K die Energieübertragung in Naphthalin dotiert mit Anthrazen weder bewegungs- noch einfangbegrenzt ist, sondern daß beide Prozesse ungefähr gleich stark zur Begrenzung beitragen. Bei tieferen Temperaturen ist die Übertragung vermutlich bewegungsbegrenzt.

VIII.1 Tabelle der verwendeten Geräte

Hersteller	genaue Bezeichnung / technische Daten
Jobin-Yvon	0.25 m Monochromator Czerny-Turner Anordnung Gitter 58 mm · 58 mm mit 1200 Strichen nicht geblazed Brennweite f : 0.25 m Öffnungsverhältnis: f / 4 Ablesegenauigkeit : 0.1 nm Dispersion : 3 nm / mm
Dynatrac von Ithaco	Lock-In Verstärker Modell 393 Empfindlichkeit: 100 nV bis 3 V Impedanz : 100 MΩ, 40 pF
Tektronix	Speicher-Oszilloskop 7834 mit Einschüben 7T11 Zeitablenkung 5 ms / div bis 10 ps / div 7S11 Sampling-Verstärker 2 mV / div bis 200 mV / div S4 Sampling-Kopf 25 ps Anstiegszeit max 1 V p-p an 50 Ω S1 Sampling-Kopf 350 ps Anstiegszeit max 1 V p-p an 50 Ω
Polytec	Energiemeter RJ-7000 mit pyroelektrischem Kopf RjP 735 aktive Fläche: 1 cm^2 mit Cavity Rauschen bei : $1 \cdot 10^{-7}$ J Genauigkeit : 5% der Ablesung Linearität : 1% Spektrale Empfindlichkeit ± ½% : (0.4 bis 3 µm)
Cryovac	Konti Kryostat IT mit integrierter Dampfdruckmeßkammer Temperaturbereich : 1.4 bis 300 K Meßwiderstand Kohle: 116.8 Ω bei RT 140.9 Ω bei 77 K 1140 Ω bei 4.2 K
Heinzinger	Spannungsversorgung HNC 3500 - 10 ump Restwelligkeit ≤ 10^{-5} ss vom Endwert

Lambda Physik	Stickstoff-Laser M 1000 Wellenlänge : 337.1 nm Puls-Anstiegszeit: 2 ns Halbwertsbreite : 2.5 ns Pulsenergie : 1 mJ Leistung : 400 kW
Lambda Physik	Farbstoff-Laser FL 2000 mit Rhodamin 6G Wellenlänge : 580 - 610 nm Puls-Anstiegszeit: 1 ns Halbwertsbreite : 2 ns Pulsenergie : 25 µJ Leistung : 10 kW
Monsanto	Triggerdiode MRD 510 Anstiegszeit: < 1 ns
RCA	Photomultiplier R31024 Anstiegszeit : 0.7 ns Abfallszeit : 1.5 ns Halbwertszeit: 1.0 ns

VIII.2 Literaturverzeichnis

/1/ P. Argyrakis, R. Kopelman, Chem. Phys. 51 (1980) 9

/2/ H. Auweter, Dissertation Stuttgart (1978)

/3/ H. Auweter, A. Braun, U. Mayer, D. Schmid, Z. Naturforsch. 34a (1979) 761

/4/ A. Blumen, R. Silbey, J. Phys. Chem. 70 (1979) 3707

/5/ A. Braun, Diplomarbeit Stuttgart (1977)

/6/ A. Braun, Dissertation Stuttgart (1981)

/7/ S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1

/8/ D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst. 10 (1957) 504

/9/ H. Dörner, Dissertation Stuttgart (1978)

/10/ R. W. Engstrom, RCA Solid State Division Electro Optics and Devices (1980)

/11/ T. Förster, Annalen der Physik 6 (1948) 55

/12/ P. Ganz, Z. Naturforsch. 30a (1975) 1462

/13/ D. Griesbach, G. Will, H. C. Wolf, Z. Naturforsch. 11a (1956) 791

/14/ A. Hammer, Dissertation Stuttgart (1968)

/15/ D. L. Huber, Phys. Rev. B,20 (1979) 2307,5333
J. Chem. Phys. 75 (1981) 4749

/16/ V. M. Kenkre, Chem. Phys. Letters 93 (1982) 260

/17/ V. M. Kenkre, in *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*, edited by G. Höhler (Springer, Berlin, 1982)

/18/ V. M. Kenkre, in *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, edited by B. Di Bartolo (NATO ASI Series, Serie B: Physics, Vol. 114, Plenum Press New York and London, 1984)

/19/ V. M. Kenkre, R. S. Knox, Phys. Rev. B9 (1974) 5279

/20/ V. M. Kenkre, P. E. Parris, Phys. Rev. B27 (1983) 3221

/21/ V. M. Kenkre, D. Schmid, Chem. Phys. Letters 94 (1983) 603

/22/ V. M. Kenkre, Y. M. Wong, Phys. Rev. B23 (1981) 3748

/23/ E.-M. Kimmerle, Diplomarbeit Stuttgart (1967)
E.-M. Kimmerle, Dissertation Stuttgart (1971)

/24/ M. Köhler, Diplomarbeit Stuttgart (1975)

/25/ M. Köhler, D. Schmid, H. C. Wolf, J. Lumi. 14 (1976) 41

/26/ R. Kopelman, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, edited by V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983)

/27/ B. Kunze, Diplomarbeit Stuttgart (1980)

/28/ S. Mansour, A. Weinreb, Chem. Phys. Letters 2 (1968) 653

/29/ G. Müller, H. Pufahl, Programme zur Meßwerterfassung, Auswertung und graphischen Darstellung auf Kleinrechnern Kontron PSI 80

/30/ F. Perrin, Ann. Physique 17 (1932) 283

/31/ H. Pfisterer, Diplomarbeit Stuttgart (1976)

/32/ H. Port, H. Schneckenburger, H. C. Wolf, Z. Naturforsch. 36a (1981) 697

/33/ R. C. Powell, R. G. Kepler, Phys. Rev. Letters 22 (1969) 697
R. C. Powell, R. G. Kepler, J. Lumi. 1/2 (1970) 254

/34/ R. C. Powell, Z. G. Soos, J. Lumi. 11 (1975) 1

/35/ R. Silbey, Ann. Rev. Phys. Chem. 27 (1976) 203
R. Silbey, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, edited by V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York Oxford, 1983)

/36/ M. Smoluchowski, Ann. Phys. (Leipzig) 48 (1915) 1103

/37/ H. C. Wolf, Solid State Phys. 9 (1959) 1

/38/ H. C. Wolf, Adv. At. Mol. Phys. 3 (1967) 119

/39/ R. Zwanzig, Physica 30 (1964) 1109

Danksankung

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut IV der Universität Düsseldorf angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Schmid möchte ich mich für die Aufnahme in sein Institut und sein reges Interesse an dieser Arbeit bedanken.

Allen Mitarbeitern des Physikalischen Institutes IV der Universität Düsseldorf danke ich für eine gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. G. E. W. Schulze danke ich für die Bereitstellung seiner Geräte.

L e b e n s l a u f

geboren am:	14. 11. 1954 in Düsseldorf
wohnhaft:	Krischer Str. 5, 4019 Monheim
Eltern:	Edmund Müller, gest. 10. 10. 1960
	Hedwig Müller, geb. Laubisch, Hausfrau
Familienstand:	verheiratet seit 1. 6. 1983
	mit Heike Müller, geb. Döpp
Kinder:	- keine -

Ausbildung:	1961 - 1965	Volksschule am Rather Kreuzweg in Düsseldorf
	1965 - 1967	Neusprachliches Rethel Gymnasium in Düsseldorf
	1967 - 1973	Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium an der Koblenzer Straße in Düsseldorf
	1973 - 1975	Bundeswehr
	1975 - 1981	Studium der Physik an der Universität Düsseldorf
	1981 - 1985	wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Düsseldorf

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606